UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
RCULATE SEP 22 '49
CIRCULATE

BAND 113 APRIL 1949 HEFT 1

Ausgegeben: 2. August 1949

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Mitteilung der Kolloid-Gesellschaft 1

Jordan, P. (Hamburg), Über das Molekül des Tabakmosaikvirus (mit 8 Abb.) 2

Aus dem Laboratorium für Polarisationsmikroskopie Bremen

Pfeiffer, H. H. (Bremen), Auflichtmikroskopische Messungen der Anisotropie-Parameter zur quantitativen Erfassung der Dicke des Plasmalemmas roter Blutzellen 6

Aus dem Staatlichen Institut für Textilchemie in Badenweiler

Elöd, E. (Badenweiler) und **H. Zahn** (Heidelberg), Über die Voraussetzungen des Auftretens von Kautschukelastizität bei Keratinfasern 10

Würstlin, F. (Ludwigshafen a. Rh.), Dielektrische Bestimmung der Solvathülle von weichgemachten Polyvinylchlorid (mit 2 Abb.) 18

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Braune, H. und **I. Richter** (Hannover), Zur Thixotropie von Bentonitsuspensionen (mit 11 Abb.) 20

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Peter, S. (Hannover), Über die Thixotropie von Graphitsuspensionen in Abhängigkeit von der Korngröße und dem Suspensionsmittel (mit 7 Abb.) 29

Elsaesser, V. (Dahlerhöh), Die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens, Teil C [Fortsetzung und Schluß] (mit 12 Abb. und 8 Kurvenblättern). 37

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Müller, F. H. (Marburg/Lahn), Biegungsversuche an Einzelfasern. Mechanische Kreislaufprozesse (Mechanische Messungen an Einzelfasern II) (mit 10 Abb.) 58

Patent-Teil

Waeser, B. (Kollmar), Kolloid-chemisch interessante Metalloide und anorganische Metallverbindungen I. 59

Berichtigung

Wagenknecht, F., Über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischem γ-Eisen (III)-oxyd im hochfrequenten Wechselfeld Kolloid-Z. **112**, 35 (1949) 65

Bücherbesprechungen 65

Referate:

III. Kolloidforschung 67
IV. Methoden, Apparate, Analyse 68
VI. Biochemie und Medizin 69
VII. Technische Kolloidforschung 70

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Auerbach, R. (Neumünster in Holstein), Schallgeschwindigkeit und Kapillarität.

Brass, K. (Lindau), Neueres von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen (Sammelbericht I).

Brenschede, W. (Leverkusen), Sphärolithische Struktur synthetischer Hochpolymerer.

Friz, H. (Göttingen), Bericht über die Arbeitstagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Göttingen vom 22. und 23. April 1949. Gelöste und ungelöste Probleme auf dem Gebiete der Kontaktkatalyse.

Gruner, E. (Clausthal), Die wichtigsten Ergebnisse der kolloidchemischen Bentonitforschung in der ausländischen Literatur der Jahre 1940 bis 1947.

Haase, G. (Frankfurt a. M.), Bericht über die 23. Glastechnische Tagung am 24. und 25. Mai 1949 in München.

Kainer, F. (Reicholzheim), Herstellung von Mischgelen aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd.

Kainer, F. (Reicholzheim), Herstellung von Vinylchlorid.

Müller, F. H. (Marburg), Dehnungsversuche an Serien von Einzelfasern unter besonderer Berücksichtigung des Titers. (Mechanische Messungen an Einzelfasern III).

Müller, F. H. (Marburg), Über Veränderungen von Fasern nach Quellungs-Kreisprozessen. (Mechanische Messung an Einzelfasern IV).

Müller, F. H. (Marburg), Zug- Dehnungsdiagramme mit eingeschobener Entlastung an verschiedenen organischen Fasern und verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten. (Mechanische Messungen an Einzelfasern V).

Müller, F. H. (Marburg), Bericht über die Tagung der GDCh — Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk" in Heidelberg am 2. Juni 1949.

Sippel, A. (Freiburg i. Br.), Die Bestimmung des Kristallitbrückenanteils in makromolekularen Kunstfasern.

Späth, W. (Lustadt), Projektive Darstellung physikalisch-chemischer Prozesse.

Späth, W. (Lustadt), Die Zähigkeit binärer Flüssigkeitsgemische.

Stenger, E. (Kreuzwertheim), Raphael Eduard Liesegang und die Photographie.

Steurer, E. und Fr. Katheder (Kelheim/Donau), Dichte und Ordnungszustand von mechanisch modifizierter Zellulose.

Thiele, H. (Kiel), Zur Inversion der Doppelbrechung von Seifensolen.

Waeser, B. (Kollmar), Kolloid-chemisch interessante Metalle und anorganische Metallverbindungen II.

Zahn, H. (Heidelberg), Über die Erweichungstemperatur verschiedener Faserkeratine.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Abbildungen können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Jahrgang, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, redaktionelle Mitteilungen, Bücherbesprechungen sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** oder **Doz. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburger Str. 12,** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.**

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a.M.-Griesheim,** Einbaumstraße 2, Telefon 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Otto Specht, Frankfurt a.M.-Eschersheim,** Häberlinstraße 45, Fernruf 24064 (Postscheck Frankfurt a. M. 58183) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M., können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. II 49829 oder Nassauische Landesbank Höchst-Griesheim Nr. 107879. — Bezieher aus der Ostzone richten ihre Zahlungen an **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-A 53,** Loschwitzer Str. 32, Postscheck Dresden 17417.

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. — Lizenz Nr. US-W-2040 — Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Doz. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn — Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24.— Printed in Germany.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 113 April 1949 Heft 1

Die KOLLOID-GESELLSCHAFT

beabsichtigt, in der zweiten Oktoberhälfte des Jahres ihre erste wissenschaftliche Arbeitstagung nach dem Kriege in Wiesbaden abzuhalten, zu der sie ihre früheren Mitglieder sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloid-Wissenschaft einlädt.

Vorläufiges Programm der Tagung:

Gedächtnisfeiern für **Wolfgang Ostwald, Raphael Eduard Liesegang** und **Alfred Lottermoser**

H. Bennhold-Tübingen, Studien über Funktion und pathologische Veränderungen der Plasmaeiweißkörper mit Hilfe von spezifischen Anfärbungen

D. G. Dervichian-Paris, Equilibres des phases dans les systèmes colloideaux

H. Erbring-Köln, Thema noch nicht bestimmt

W. Feitknecht-Bern, Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Größe und Form der Teilchen kolloider Metallhydroxyde

R. Fricke-Stuttgart, Thema noch nicht bestimmt

P. H. Hermans-Utrecht, Die Kristallinität der Zellulosefasern nach röntgenographischen Messungen

L. Hock-Marburg, Über die Wirkung der aktiven Kautschukfüllstoffe

L. Holzapfel-Berlin, Über organische Si-Verbindungen

G. F. Hüttig-Graz, Thermodynamik und Kinetik von Pulvern und Sinterkörpern

M. Joly-Paris, Étude des transformations de quelques systèmes colloidaux au moyen de la biréfringence d'écoulement

W. Kling-Düsseldorf, Thema noch nicht bestimmt

E. Manegold-Höxter, Schaum (mit Farbfilm), Freie und erzwungene Schwebungen (mit Farbfilm)

F. H. Müller-Marburg, Oberflächenfilme

J. Reitstötter-Berlin, Thema noch nicht bestimmt

H. Reumuth-Witten, Moderne Mikroskopie und deren Fortschritte auf kolloidchemischen, -biologischen, -medizinischen und -technischen Anwendungsgebieten

W. Scheele-Hannover, Thema noch nicht bestimmt

G. V. Schulz-Mainz, Der heutige Stand viskosimetrischer Molekulargewichtsbestimmungen

H. Thiele-Kiel, Über Jonotropie

E. Wöhlisch-Illertissen, Thema noch nicht bestimmt

Die bisherigen Mitglieder sowie alle Freunde der Gesellschaft werden gebeten, ihre Anschrift dem derzeitigen Sekretär, Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Merheim rrh., Ostmerheimerstraße 200, mitzuteilen.

Über das Molekül des Tabakmosaikvirus

Von P. Jordan (Hamburg)

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Mai 1949)

1. Bei der Aufstellung von Strukturmodellen der Proteine können zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden. Entweder man versucht die spekulative Entwicklung eines sehr ausführlichen Modells, das eine möglichst erschöpfende Beantwortung aller die Struktur betreffenden Fragen in hypothetischer Weise gibt. Als Beispiel hierfür wären die alten Modelle von Wrinch oder das neuerdings (im Anschluß an Dervichian) vorgelegte Insulinmodell von Rimsky[1]) zu nennen, das wir hier in Abbildung 1 wiedergeben. Man wird jedoch die von Fankuchen[2]) ausgesprochene

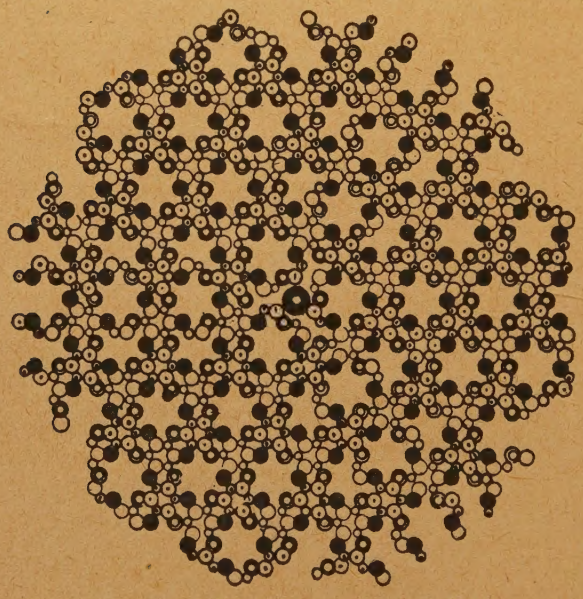


Abb. 1 Insulin-Modell von Rimsky

Warnung vor „elaborate theories based on inadequate data" sehr beachten müssen; und es ist deshalb vielleicht ein anderer Weg der theoretischen Arbeit vorzuziehen. Dieser andere Weg verläuft so, daß man zunächst absichtlich alle auf die Feinheiten der Struktur bezüglichen Fragen noch ganz offen läßt, und lediglich einige gröbere Züge der Strukturverhältnisse aus den empirischen Daten heraus zu bestimmen versucht. Vor allem wird es sich darum handeln, bestimmte Molekülformen als aus kleineren Untereinheiten zusammengesetzt zu erweisen — bzw. eine bestimmte derartige Zusammensetzung aus Untereinheiten als wahrscheinlich zu berichten.

Wesentliche Anhaltspunkte hierfür bieten sich insbesondere in den Spaltungsgesetzen der Blockproteine, also in der weit verbreiteten Erscheinung, daß Proteinblöcke eine Zerlegung in (genau oder fast) gleiche Hälften oder Drittel gestatten, und damit einen Aufbau aus kleineren Untereinheiten offenbar machen. Theoretische Überlegungen zur Proteinstruktur, mit denen sich der Verfasser beschäftigt hat[3]), beruhen in der Hauptsache darauf, daß diese empirisch gegebenen Spaltungsgesetze hinsichtlich ihrer weitreichenden Folgerungen betreffs des vermutlichen Bauplans erörtert werden.

Nimmt man an, daß diese Spaltungsgesetze grundsätzlich nicht nur für größere Protein-Blöcke, sondern auch für kleinere — bis schließlich zur einzelnen Aminosäure herunter — gelten, so bekommt man damit von selbst eine Begründung für die bekannte weitere Gesetzmäßigkeit, daß jedes Proteinmolekül in seinem idealen Bauplan $N = 2^n 3^m$ Aminosäurereste enthalten muß. Allerdings ist es unbedingt nötig, hierbei zu unterscheiden zwischen einem idealen Bauplan und seiner nur angenäherten (z. B. durch prosthetische Gruppen modifizierten) Verwirklichung im Molekülbau einer realen Substanz. Für die reale Substanz ist der Wert N im allgemeinen nicht gleich 2^n, 3^m, sondern liegt nur in der Nähe eines solchen Wertes. Ein Beispiel hierfür ist Insulin, das nach neuesten analytischen Daten[4]) 106 Reste enthält, in naher Übereinstimmung mit einem idealen Werte $108 = 2^2 \cdot 3^3$.

Der wichtigste Zug der in meiner Monographie (a. a. O.) begründeten Proteinmodelle ist folgender:

Dem Molekül des echten „Block-Proteins" oder einem seiner Spaltstücke (auf die Faserproteine, die ich ganz allgemein als Ergebnis einer Denaturierung

[1]) A. Rimsky, C. R. **224**, 1514 (1947).
[2]) I. Fankuchen, Ann. Rev. Biochem. **14**, 207 (1945).
[3]) Jordan, Eiweißmoleküle (Stuttgart 1947); Vgl. auch: Physikalische Blätter **4**, 229 (1948).
[4]) Vgl. M. F. Perutz, Research **2**, 52 (1949). Dem oben erwähnten Insulinmodell von Rimsky lag die inzwischen überholte Annahme $N = 285$ zugrunde, die durch Analysen von Chibnall begründet schien.

von Blockproteinen ansehen möchte, soll hier nicht eingegangen werden) schreiben wir eine prismatische Gestalt zu, mit Endflächen, die zur Achsenrichtung des Prismas senkrecht liegen. Dieses Prisma besteht in jedem Falle aus Schichten gleicher Dicke, die zu den Endflächen parallel sind, und deren jede im idealen Bauplan eines bestimmten Protein-Blocks gleich viele Aminosäurereste enthält, und zwar (abgesehen von deren chemischer Verschiedenheit) in gleicher geometrischer Anordnung. Dieses „Schichtmodell", das bei seiner Aufstellung mehr theoretisch vermutet als empirisch begründet war, hat inzwischen eine glänzende Bestätigung erfahren durch die Ergebnisse von J. Boyes-Watson, E. Davidson und M. F. Perutz[5]) an Hämoglobin.

Nach dem Schichtmodell gehört zur (groben) Beschreibung des Moleküls einer bestimmten Eiweiß-Substanz

1. die Angabe der Schichtdicke und der Anzahl der fraglichen Schichten;
2. die Beschreibung des Querschnitts des prismatischen Moleküls.

Betreffs letzterer Frage sind in meiner Monographie bestimmte Vorstellungen entwickelt worden, deren Anwendung einerseits auf Hämoglobin und Hämozyanine sowie andererseits auf Insulin inzwischen zu ermutigenden Ergebnissen geführt hat[6]). Für die dabei entwickelten Querschnittsformen wurde gemäß dem Gedankengang in meiner Monographie folgendes Prinzip zugrunde gelegt:

Jeder solche Querschnitt hat eine (zur Prismenachse parallele) entweder zweizählige oder dreizählige Symmetrieachse; die entsprechenden Hälften oder Drittel des Querschnitts haben jede wieder eine solche Symmetrie-Achse; und so fort bis zur kleinsten betrachteten Untereinheit herunter.

Diese Aussage soll als eine durch die empirischen Tatsachen wahrscheinlich gemachte Hypothese betrachtet werden: Sie scheint sich an verschiedenen Beispielen gut zu bewähren; doch muß betont werden, daß die Anzahl der gesicherten Beispiele noch nicht groß ist.

Zwecks möglichst vorsichtiger Beurteilung — im Sinne der eingangs hervorgehobenen methodischen Einstellung — wird man zweckmäßigerweise zunächst ganz ohne Hypothese betreffs der kleinsten Untereinheiten auszukommen und nur das induktiv aus den empirischen Tatsachen Ableitbare herauszuarbeiten versuchen. So ist zum Beispiel für Insulin festzustellen: Die ideale Anzahl $N = 108$ bezieht sich auf ein Molekül vom Molekulargewicht $M = 12000$. Dieses Molekül erlaubt Aggregation zu 3 und 4; im Kristall haben wir es mit der Aggregation zu 3 zu tun. Dies und die hexagonale Struktur des Kristalls läßt schließen, daß der Querschnitt des Moleküls $N = 108$ ein Rhombus sein muß, dessen spitzer Winkel 60° beträgt; das im Kristall vorliegende Molekül mit idealem $N = 324$ hat dann ein regelmäßiges Sechseck als Querschnitt.

Nach Scheibes[7]) Deutung Crowfootscher Diagramme sind nun diese prismatischen Moleküle im Kristall so zusammengestellt, daß die Nachbarn eines Moleküls, dessen Grundfläche bei $z = o$ liegt, Grundflächen bei $z = h/3$ bzw. $z = 2h/3$ haben, wenn h die Höhe des prismatischen Moleküls bedeutet. Dies gibt Veranlassung, eine Unterteilung des Moleküls in drei Schichten (Dicke je 10 Å) anzunehmen.

Die Auswertung Crowfootscher Röntgendiagramme durch Bernal[8]), die wir durch Wiedergabe einer Bernalschen Zeichnung in Abb. 2 erläutern, veranlaßt nun, die oben erwähnten Rhomben in je

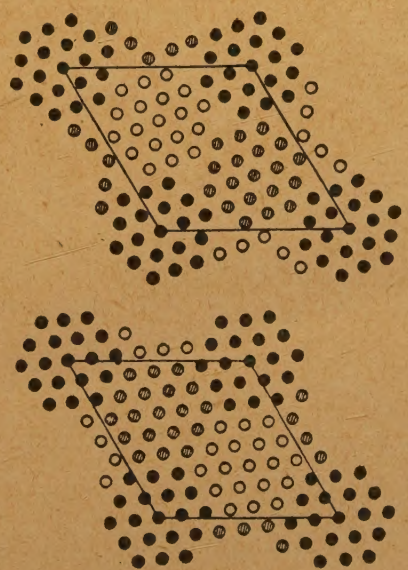


Abb. 2 Crowfootsches Röntgendiagramm nach Bernal

[5]) Proc. Roy. Soc. A **191**, 83 (1947).
[6]) Vgl. diese Z. S. **112**, 7 (1949). Im Folgenden als I bezeichnet.
[7]) G. Scheibe, Naturwiss. **35**, 168 (1948).
[8]) J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. A **170**, 75 (1939); D. Crowfoot, Chem. Rev. **28**, 215 (1941).

vier gleiche zu unterteilen. Also haben wir das Molekül mit N = 324 unterteilt in 36 Prismen mit der Höhe 10 Å und rhomboedrischem Querschnitt. Jede der somit erhaltenen Untereinheiten besitzt demnach noch 9 Aminosäurereste.

Man kann für diese Untereinheiten nochmals eine Unterteilung in je 3 Dreiergruppen vornehmen, wie schon in I im Anschluß an Scheibe besprochen wurde. Erst dieser letzte Schritt der Unterteilung ist etwas hypothetisch (aber durch die Crowfootschen Diagramme stark gestützt), während die Aufteilung in Neunergruppen wohl zwangsläufig ist. In Abb. 3 ist eine 10 Å dicke Schicht des Moleküls dargestellt; die dunkel schraffierten Sechsecke bedeuten je zwei Dreiergruppen übereinander, und die hell schraffierten bedeuten je eine einfache Dreiergruppe, in mittlerer Höhe zwischen den anderen. Die außerdem eingezeichneten schwarzen Punkte stellen die Verbindung her zu der Bernalschen Darstellung Abb. 2.

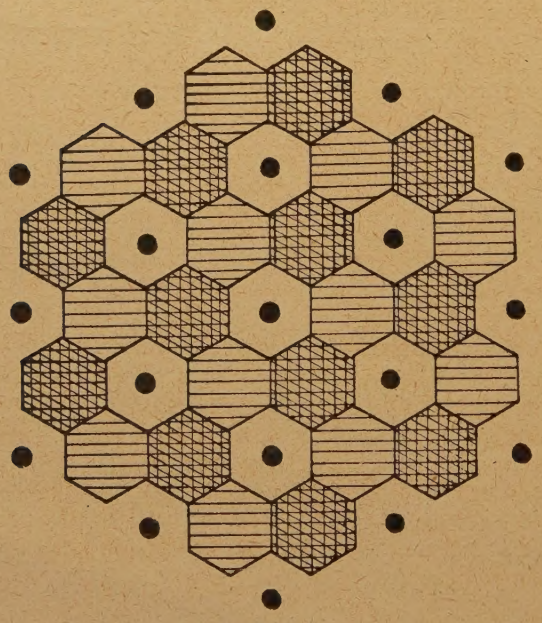


Abb. 3 Insulin

2. Nach der am Beispiel des Insulins erläuterten Methode wollen wir jetzt das Molekül des Tabakmosaikvirus (TMV) näher besprechen. Nach Bernal und Fankuchen[9]) ist der Querschnitt des prismatischen TMV-Moleküls ein reguläres Sechseck der Seitenlänge 87 A. Das ganze Molekül ist periodisch unterteilt — durch Ebenen senkrecht zur hexagonalen Achse — in Blöcke der Höhe 68 Å; jeder solche enthält sechs Schichten der angenäherten Dicke 11 Å. Ein Drittel eines solchen Blockes — also ein Prisma mit einem 60°-Rhombus der Seitenlänge 87 Å als Grundfläche — hat dann das Molekulargewicht 360000; wir wollen diese Untereinheit kurz einen Bernal-Block nennen. Der Bernal-Block zeigt röntgenographisch weitere Periodizitäten längs der 87 Å langen Kanten, und zwar in Abständen 11 Å. Das legt den Schluß nahe, daß sein Querschnitt unterteilt sei in 64 kleinere Rhomben bzw. 128 gleichseitige Dreiecke der Seitenlängen 11 Å. Aber es ist andererseits von Schramm[10]) in wohl zwingender Weise gezeigt worden, daß der Querschnitt des Bernal-Blockes eine Teilung in 6 gleiche Teile erlaubt; Schramm hat dafür die geometrische Gestalt Abb. 4 vermutet, die aber mit der erwähnten Periodizität von 11 Å kaum vereinbar scheint.

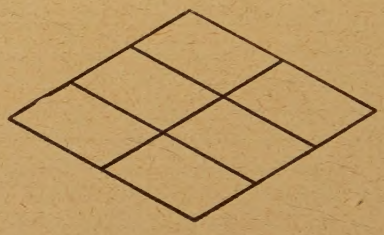


Abb. 4 Bernal-Block nach Schramm

Deshalb möchten wir vorschlagen, statt des von Bernal und Fankuchen angegebenen Querschnitts des TMV einen anderen zu vermuten, der aus drei zusammengelegten Sechsecken besteht, wie in Abb. 5; der einzelne Bernal-Block bekommt danach einen sechseckigen statt rhombischen Querschnitt. Diese Hypothese ist mit den Befunden von Bernal und Fankuchen ebenso gut verträglich, wie die von ihnen vorgeschlagene Querschnittsform; das Entscheidende dabei ist, daß man offenbar — als Darstellung dichter kristallinischer Pakkung — mit Figuren wie in Abb. 5 eine ganze Ebene in hexagonaler Ordnung lückenlos bedecken kann. Andererseits ist der Querschnitt Abbildung 5 bzw. der sechseckige Querschnitt des Bernal-Blockes besser als der rhombische vereinbar mit dem Schrammschen Befunde, weil das regelmäßige Sechseck symmetrisch in 6 gleichseitige Dreiecke aufteilbar ist.

[9]) I. Fankuchen, Cold Spring Habour Symp. **9**, 198 (1941); J. D. Bernal und I. Fankuchen, J. Gen. Physiol. **25**, 111, 147 (1941).

[10]) G. Schramm, Z. Naturf. **2b**, 112, 249 (1947).

Jedenfalls besteht, wenn Schramm recht hat, der Bernal-Block aus 6 Untereinheiten; und da nach Bernal und Fankuchen 6 Schichten in diesem Block erkennbar sind, so enthält er 36 Untereinheiten vom Molekulargewicht 10000. Leider scheint die chemische Zusammensetzung des TMV unbekannt zu sein, so daß über M/N empirisch noch nichts zu sagen ist. Immerhin ist es wohl nicht unplausibel, daß zu $M = 10000$ eine Restanzahl $N = 81$ gehört, wie sie durch nachfolgende Überlegung wahrscheinlich gemacht wird; danach wäre $M/N = 124$, soweit der Wert M für den Bernal-Block genau ist.

Wir haben nun zu klären, ob die oben erwähnte Periodizität 11 Å mit unserem Modell besser zusammenpaßt, als mit der Schrammschen Vorstellung Abb. 4. Dazu bemerken wir vorweg, daß das ganzzahlige Verhältnis 87 Å : 11 Å = 8 auf Zufall beruhen kann. Die empirischen Daten erlauben auch die Annahme, daß ein Verhältnis 7,5 genauer wäre, als 8; und dann wären im Querschnitt des Bernal-Blocks nicht 128, sondern nur 114 gleichseitige Dreiecke enthalten.

Abb. 5 Querschnitt des TMV

Wir wollen nun das gleichseitige Dreieck, das uns 1/6 des Querschnitts des Bernal-Blocks darstellt, unterteilen in 9 Untereinheiten, die wir schematisch durch regelmäßige Sechsecke darstellen. Wir müssen dazu lediglich die — oben in anderem Maßstab benutzte — Abb. 5 noch einmal verdreifachen, wodurch die Abb. 6 entsteht.

Die Figur Abb. 6 gestattet in der Tat eine Zusammenfügung, in welcher 6 solche Figuren zu einer sechseck-ähnlichen Figur zusammentreten, unter Freilassung eines einzigen Sechsecks in der Mitte. Vergleiche dazu Abb. 7. Man kann durch Fortsetzung dieser Zusammenfügung die ganze Ebene derart anfüllen, daß auf je 18 schraffierte Sechsecke nur ein leeres kommt. Eine Figur Abbildung 7, welche jetzt den Querschnitt des Bernal-Blockes darstellen soll, enthält also 57 Sechsecke, nämlich $(6 \times 9 = 54) + 3$. (Von den in Abb. 7 mit gezeichneten äußeren

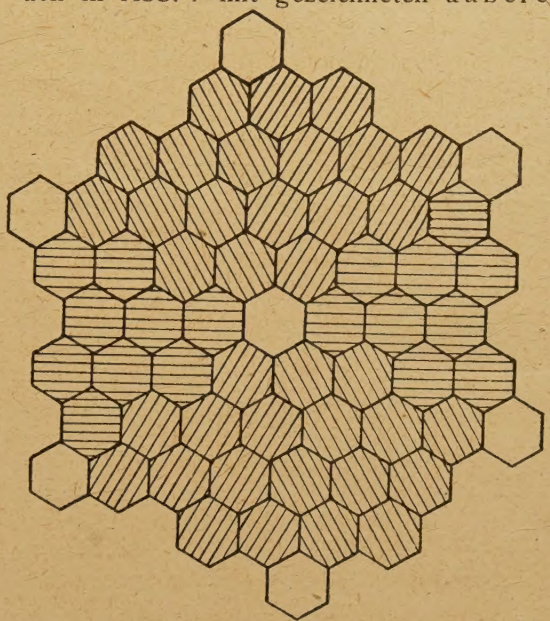


Abb. 7 Bernal-Block

leeren Sechsecken ist jeweils nur 1/3 mitzurechnen). Nun sind aber n Sechsecke in hexagonaler Anordnung äquivalent mit 2n Dreiecken, wenn wir eine Zuordnung nach dem Schema Abb. 8 treffen; also kommen wir auf 114 Dreiecke als Inhalt des Querschnitts des Bernal-Blockes, was nach obigem mit den empirischen Daten gut vereinbar scheint.

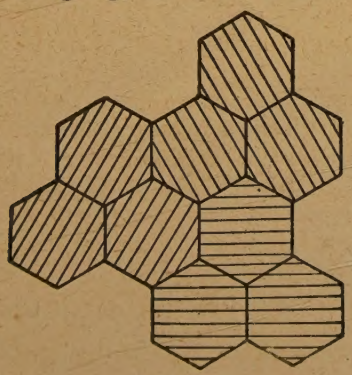


Abb. 6

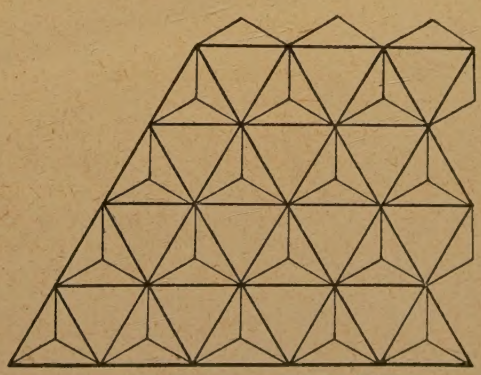


Abb. 8 Zuordnung von Sechsecken und Dreiecken

Im Zusammenhang mit der vorgeschlagenen Vergrößerung der 11 Å-Periodizität auf etwa 11,5 Å tritt nach Abb. 7 und Abb. 8 auch eine geringfügige Richtungsänderung für diese Periodizität ein. Sie ist jedoch wohl zu klein, um mit heutigen Mitteln experimentell erfaßbar zu sein.

Für die Schichtdicke von 11 Å müssen wir dann diese in Abb. 7 gezeichneten Sechsecke als Darstellung je einer Gruppe von 9 Aminosäureresten betrachten. Eine genauere Strukturbestimmung dieser Neunergruppen ist zur Zeit nur in hypothetischer Weise möglich. Zwar kann man das hier erläuterte Bild vom Aufbau des TMV-Moleküls noch weiter verfeinern, wenn man sich von der Vermutung einer engen Analogie zum oben besprochenen Feinbau des Insulins leiten läßt, bei welchem wir die Neunergruppen noch in Dreiergruppen auflösen konnten. Jedoch soll die Veröffentlichung einer diesbezüglichen Überlegung wegen ihres hypothetischen Charakters noch zurückgestellt werden.

Aus dem Laboratorium für Polarisationsmikroskopie Bremen

Auflichtmikroskopische Messungen der Anisotropie-Parameter zur quantitativen Erfassung der Dicke des Plasmalemmas roter Blutzellen

Von Hans H. Pfeiffer

(Eingegangen am 8. Dezember 1948)

1. Zielsetzung

Die Frage nach Architektur und Permeabilitätsverhalten von Protoplasmaoberflächen setzt die Beantwortung jener der Physik der begrenzenden Membran (des sog. Plasmalemma J. Q. Plowes) einschl. jener ihrer Dicke voraus[1]). In letzterer Hinsicht liegen zwar schon Untersuchungen nach verschiedenen Methoden[2]) vor; aber Höber urteilt noch jüngst über diese: „...so far, the yield has been rather poor". Es scheint daher nicht überflüssig, über Messungsversuche nach einer neuen Methode kurz zu berichten, wobei die Untersuchungen allerdings vorläufig auf Erythrozyten hauptsächlich von Rana esculenta und temporaria, Bufo vulgaris und Lacertis muralis beschränkt geblieben sind. Wie das Polarisationsmikroskop nach Schwarz und Daschner[3]) wohl noch dazu berufen sein wird, in der Oberflächenchemie etwa von Legierungen manchen Dienst zu leisten, so ist es auch vorzüglich zu Messungen geeignet, aus denen numerische Werte für die Dicke des Plasmalemma von Zellen ermittelt werden können.

Dazu bedarf es der Anwendung einer von Berek[4]) zur Bestimmung komplexer Brechungskoeffizienten entwickelten Methode. Er hat das klassische Verfahren von Drude[5]) auf Messungen an mikroskopischen Gefügebestandteilen in der Mineralogie angepaßt, mit Rücksicht auf eine möglichst einfache instrumentelle Anordnung unter viel kleinerem Einfallswinkel als jener beobachtet und dadurch zugleich Fehlmessungen der Brechungs- und Absorptionskoeffizienten stark reduzieren können. Da auch heute noch nicht abzusehen ist, wieweit die von P. Drude, W. Voigt u. a. bei der Untersuchung der Fortpflanzung und Polarisation des Lichtes erhaltenen Ableitungen der Brechungs- und Absorptionskoeffizienten auch im mikroskopischen Größenbereiche anwendbar sind[6]), beschränken wir uns am besten auf die Erscheinungen bei senkrechtem Lichteinfall, für welche Berek die theoretischen und methodischen Grundlagen geschaffen hat. Die Anwendbarkeit seiner Methoden auch auf biologische Objekte wird seit einer Reihe von Jahren von mir erprobt[7]).

[1]) Rud. Höber u. Mitarb., Physical chemistry of cells and tissues, 227 (Philadelphia u. Toronto 1945).

[2]) E. Ponder, The Mammalian red cell, 86 (Berlin 1934). — W. Seifriz, Protoplasm, 277 (New York a. London 1936). — E. Newton Harvey a. J. F. Danielli, Biol. Rev. **13**, 319, 332 u. 341 (1938). — Höber, l. c. 276 f.

[3]) M. Frhr. v. Schwarz u. H. Daschner, Z. Metallk. **28**, 343, 346 (1936).

[4]) M. Berek, Z. Kristallogr. **93**, 116 (1936); Mitt. Leitz-Werke **60** (1936); **63**, 1 (1941); Optische Meßmethoden im polarisierten Auflicht, 18 f., 34 f. (Berlin u. Jena 1937).

[5]) P. Drude, Ann. Phys. (3) **32**, 584 (1887); **34**, 489 (1888).

[6]) Vgl. auch die heute noch wegweisende Zusammenfassung von F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik (Leipzig 1906).

[7]) Hans H. Pfeiffer, Arch. exper. Zellforsch. **24**, 273 (1941); Das Polarisationsmikroskop als Meßinstrument in Biologie und Medizin, 18, 26, 71 (Braunschweig 1949).

2. Die Meßmethode

Die Messungsapparatur ist relativ einfach.

Das Mikroskop hat einen in der Höhe verstellbaren Drehtisch mit Gradeinteilung. In dem darauf angebrachten zweikreisigen U-Tisch befindet sich eine Einlage zur Verschiebung des Objekts durch Kreuzschlittenführung im Gesichtsfeld. Der Opakilluminator enthält außer Irisblende, fokusierbarer Linse und vorsteckbarem Polarisator das Berekesche Kompensationsprisma; am Eintrittsrohr befindet sich vor dem Polarisator eine Beleuchtungslinse mit Iris- und Zylinderblende, welche durch eine Schraube an der Unterseite der Linsenfassung gehoben und gesenkt werden können. Das Objektiv des Mikroskops wird mittels eines zentrierbaren Ringes in einer Zange am Opakilluminator festgehalten. Als Meßvorrichtung dient ein Okular, welches außer der abbildenden Optik, einer Irisblende und dem Fadenkreuz, auf welches die Augenlinse fokusierbar ist, ein ein- und ausschaltbares Glimmerplättchen und darüber einen gleichfalls ein- und ausschaltbaren Analysator enthält (sogen. Okular mit elliptischem Analysator — E. Leitz, Wetzlar). Durch Betätigung von Triebknöpfen lassen sich ihre Azimute an einem Gradbogen mit Nonien auf 0,1° Genauigkeit ablesen. Über der Augenlinse kann zur konoskopischen Beobachtung eine fokusierbare Lupe vorgeschlagen werden. Damit man die Vorzeichen der gemessenen Parameter in Übereinstimmung mit der von Berek entwickelten Theorie erhält, muß die Schwingungsrichtung des Polarisators vertikal stehen (Einstellen auf Teilstrich 0 oder 180) und n_γ des Glimmerplättchens bei Einstellen seines Ableseindex auf die Mitte des Gradbogens von links nach rechts weisen. Der Tubusanalysator wird für die Zeit des Messens ausgeschaltet. Als Lichtquelle kann jede Monochromatorlampe oder ein lichtstarker Monochromator benutzt werden; vorzüglich bewährt hat sich auch eine Cd-Spektrallampe der Osram-Ges. (Berlin) zusammen mit passend ausgewählten Filtern [8]).

Die Messungen erfolgen durch konoskopische Beobachtung im monochromatischen, polarisierten Auflicht.

Diese Art der Beobachtung beim Messen bietet nach Berek mancherlei Vorteile. Sie ermöglicht bei genügend intensiver Beleuchtung infolge der leicht erkennbaren Aufhellung zwischen gekreuzten Nicols eine bequeme Beobachtung auch ausnehmend schwach anisotroper Effekte. Dadurch wird ferner nur in der Mitte der Austrittspupille des Mikroskops und damit genau gemäß den Forderungen der Berekschen Theorie gemessen, selbst wenn das Objekt mit Strahlenkegeln hoher Apertur beleuchtet wird; das ist wichtig, weil die resultierende Reflexion stark vom Einfallswinkel, also der angewandten Apertur, abhängt. Schließlich werden bei konoskopischer Beobachtung Fehler in Beleuchtung und Justierung der Meßanordnung ebenso wie schädliche Doppelbrechung in ihren optischen Elementen weit leichter erkennbar.

[8]) Hans H. Pfeiffer, Z. Mikrosk. **60**, im Druck (1949).

Der Arbeitsgang beim Messen soll hier nicht im einzelnen wiederholt werden [vgl. Pfeiffer[7])]. Er erstreckt sich auf die Ermittlung der Null-Lagen des Analysators und des Glimmerplättchens a_0, g_0; der Auslöschungslagen des Objekts o', o''; der kompensierenden Einstellungen in der ersten Diagonallage a_1, g_1, und jener in der zweiten Diagonallage a_2, g_2. Zur Verwendung stehen ferner die der Eichtabelle zu entnehmenden Funktionen[9]) des Gangunterschieds im Glimmerplättchen C, S.

Nach Ermittlung von φ und σ aus den kompensierenden Einstellungen

$$\varphi = {}^1/_2(g_1 - g_2)$$
$$\sigma = {}^1/_2(a_1 - a_2) \qquad (1)$$

ergeben sich für den Polarisationskoeffizienten ε und den Phasenkoeffizienten δ die approximativen Beziehungen [10])

$$\varepsilon = 0{,}0175\,[\varphi + (\sigma - \varphi)C],$$
$$\delta = 0{,}0175\,(\sigma - \varphi)S. \qquad (2)$$

Ebenso lassen sich approximativ ermitteln das Verhältnis der uniradialen Reflexionsvermögen

$$R_2/R_1 = (1-2\varepsilon)/(1+2\varepsilon), \qquad (3)$$

sowie die relative Anisotropie v und der charakteristische Winkel τ aus

$$v = \sqrt{\varepsilon^2 + \delta^2},$$
$$\tau = \delta/\varepsilon. \qquad (4)$$

Schließlich müssen nach einer Reihe von Messungen die aus den Veränderungen der ermittelten Parameter sich ergebenden Konstanten kd und nd der Oberflächenschicht — am einfachsten vielleicht aus den von Berek[11]) abgeleiteten Beziehungen

$$v' = v \cdot e^{-4k \cdot \frac{d}{\lambda_0} \cdot \pi}$$
$$\tau' = \tau - 4n \cdot \frac{d}{\lambda_0} \cdot \pi \qquad (5)$$

(wobei $\frac{4k\pi}{\lambda_0}$ den Extinktionsmodul, $\frac{4k\pi}{\lambda_0}\log e$ den dekadischen Extinktionsmodul [Bunsenschen Extinktionskoeffizienten] und n den komplexen Brechungskoeffizienten der Oberflächenschicht, d deren Dicke bezeichnen) zu entnehmen — gesucht werden. Diese stellen dann die beiden Grenzwerte für die Dicke der Oberflächenschicht dar, nämlich nd den oberen, kd den unteren Grenzwert, zwischen denen die wahre Dicke des Plasmalemma zu suchen ist[12]). Grundsätzlich lassen sich diese Werte aber auch aus irgendwelchen zwei andern der Anisotropie-Parameter erhalten.

[9]) Es sind die Funktionen $C = \cos 2\pi\Gamma/\lambda$ und $S = \sin 2\pi\Gamma/\lambda$ für einige ausgewählte Wellenlängen ($\lambda_F, \lambda_C, \lambda_D$ und $\lambda_{.50}$) mitgeteilt.

[10]) Genauere Formeln für diese und für andere, bei den vorliegenden Messungen nicht mehr benötigte Parameter werden von Berek, l. c. 91 (1937), übersichtlich zusammengestellt.

[11]) Berek, l. c. 101.

[12]) Berek, l. c. 103.

Das Meßverfahren findet dort seine Grenze in der Anwendbarkeit, wo das Plasmalemma nicht oder nicht genügend differenziert, oder wo es isotrop beschaffen ist. Diese Einschränkungen lassen sich jedoch häufig durch geschickte Wahl des Untersuchungsobjekts und unter Umständen durch passende Versuchseingriffe, durch welche das Plasmalemma anisotrop wird, umgehen. Bei den mit deutlich abgegrenztem Plasmalemma ausgerüsteten Erythrozyten wird die optische Anisotropie durch mikrurgische Dehnung hervorgerufen.

3. Ausgewählte Befunde und Diskussion

Offenbar wächst die Möglichkeit zu Fehlmessungen umgekehrt proportional der wahren Dicke des Plasmalemma. Gerade für die Erythrozyten sind da also keine Befürchtungen zu hegen. Wie hoch empfindlich das Verfahren aber ist, zeigt die gute Übereinstimmung der Werte, die man mit ihm an diversen Modellfilmen auf Deckgläsern (Großformat 45·45 mm) oder andern Substraten erhält, mit jenen anderer, meist röntgenographischer, Bestimmungen der Literatur (Tab. I).

Tab. I Nachweis der Eignung des Verfahrens

Substrat	Adsorbat	Literaturbefund: Dicke (Å)	Literaturbefund: Autor	Nach der dargestellten Meßmethode erhaltene Dicke (mμ)
Wasser	Palmitinsäure	10,0	Raman a. Ramdas[1])	100— 110
	Oleinsäure	13,3		120— 140
Glas	Oleinsäure	14,5	Frazer[2])	150— 160
	Chlorophyll (in aq.dest.)	35—68	Langmuir a. Schaefer[3])	360— 620
Stearinsäurelage auf Al	Cholesterol	18	Langmuir a. Schaefer[4])	160— 200
	1% Ovalbuminlösung	50		450— 520
	Casein, p_H 6,5	75	Clowes a. Mitarb.[5])	740— 750
verchromte Fe-Platten	Casein, p_H 6,0	100		980—1000
	Insulin, p_H 6,0	200		1990—2100
	Insulin, p_H 6,5	400		4000—4150

[1]) C. V. Raman a. L. Ramdas, Proc. Roy. Soc. London A **109**, 272 (1925).
[2]) A. C. Frazer, Phys. Rev. **33**, 97 (1929).
[3]) I. Langmuir a. V. J. Schaefer, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2075 (1937).
[4]) Dieselben, ibid. **58**, 1406 (1937).
[5]) G. H. A. Clowes, M. E. Krahl a. W. W. Davis, Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **38**, 526 (1938).

Nach dieser erfolgversprechenden Erprobung ist das Verfahren sodann auf mikrurgisch gedehnte Erythrozyten einer Reihe von Amphibien und Reptilien (s. oben), welche teils in Wasser, teils in verschiedenen Chlorid- und andern Salzlösungen zur Untersuchung gekommen sind, angewandt worden. Ein Auszug aus den Befunden an roten Blutzellen von Rana temporaria, deren Stroma in dieser Versuchsreihe mikrurgisch um jeweils 50% ihrer Ausdehnung verlängert worden ist, wird in Tab. II mitgeteilt. Im übrigen sei aus diesen wie aus den andern Ergebnissen vorläufig auf folgende Befunde hingewiesen.

Innerhalb des Elastizitätsgrades der Stromata erweist sich die Dicke des Plasmalemma als vom Dehnungsgrade nicht oder kaum wesentlich abhängig. Hingegen wird ein gewisser Zuwachs in der Dicke des Plasmalemma in den Salzversuchen aus der kolloiden Natur des Zellsystems und der hochgradigen Veränderlichkeit seines Kolloidzustandes verständlich, wie teilweise das Beispiel (Tab. II) zeigt. So ergeben sich, wie nach den schönen Ergebnissen Großfelds an Fibroblasten[13]) zu erwarten ist, größere Dickenwerte des Plasmalemma durch gewisse Änderungen der C_H des Mediums, und in derselben Weise wirken sich andere seit Zeiger[14]) bekannte Dispersitätsverminderungen vom Medium her aus. Wie das Beispiel (Tab. II) zeigt, ergibt sich eine zunehmende Verdickung des Plasmalemma unter Einfluß der 2-wertigen Kationen (K, Na Mg Ca)[15]). Die das initiale Plasmalemma bedeckenden laminaren

[13]) H. Großfeld, Z. Zellforsch. **25**, 312 (1936).
[14]) K. Zeiger, ibid. **22**, 607 (1935).
[15]) Vermutlich handelt es sich hierbei um die Auswirkung von Kationenreihen. Vgl. zu den sogen. Hofmeisterschen Reihen manche vorliegende Zusammenfassungen, so H. Pfeiffer, Elektrizität und Eiweiße (Wiss. Forsch.-Ber. **21**), 26 f, 30 f. (Dresden u. Leipzig 1929). — Rud. Höber, 1. c. 293 f, 299 f; Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe, 6. Aufl., 223 f., 226 f. (Leipzig 1926).

Tab. II Bestimmungen der Plasmalemma-Dicke mikrurgisch gedehnter roter Blutzellen (Rana temporaria)

Behandlung		ε	δ	ν	τ (Grad)	R_2/R_1	nd (mμ)	kd (mμ)
frisch isoliert		+ 0,0336	+ 0,0112	+ 0,0353	+ 18°26'	$0{,}874_0$	.	.
Fällung* mit	KCl	+ 0,0349	+ 0,0098	+ 0,0363	+ 15°41'	$0{,}869_5$	139	156
	NaCl	+ 0,0354	+ 0,0088	+ 0,0364	+ 13°58'	$0{,}867_7$	145	158
	$CaCl_2$	+ 0,0376	+ 0,0059	$+ 0{,}0380_6$	+ 8°54'	$0{,}860_1$	148	165
	$MgCl_2$	+ 0,0364	+ 0,0061	+ 0,0369	+ 9°31'	$0{,}864_2$	144	160

*) Im Versuch (mikrurgische Dehnung) sind die beiden ersten Chloride in einer Konzentration von 60 Millimol/1, die beiden andern in einer solchen von 0,8 Millimol/1 angewandt worden.

„Niederschlagsschichten" verdanken wohl einer bevorzugten Aggregation flockender Teilchen an gewissen ausgedehnteren Grenzflächen mikroskopischer Größenordnung ihre Entstehung. Vor allem dürfte es sich hierbei vielleicht um Lamellen handeln, welche auch physiologisch durch den Sitz besonderer Potentiale ausgezeichnet sind und so die spezifisch lokalisierte Fällung begünstigen. Welches aber auch die wirksame Ursache der Erscheinung sei, so dürfte doch die angewandte Methode einen gangbaren Weg zu messender Untersuchung dieser Abhängigkeiten darstellen. Selbst „vitale Entmischungsartefakte" im Sinne von Bělař[16]), welche reversibel als eine Art Abwehrvorgang nach mancherlei mechanischen Versuchseingriffen, wie Anstechen, Anschneiden, Zerschneiden, Zerzupfen oder Ausstreichen, mit oft überraschender Geschwindigkeit an den Objekten aufzutreten pflegen, sind mit der Methode einer messenden Untersuchung zugängig. Das gilt schließlich auch für die postmortalen Zellveränderungen, welche für die Deutung von Fixations- Färbungsbildern in der vergleichenden und experimentellen Pathologie von so großer Bedeutung sind. Nicht allein zeigen, wie schon Werner[17]) ausgeführt hat, die einzelnen Gewebselemente eine spezifische „Reaktionsnorm" hinsichtlich Geschwindigkeit und Qualität der Variation, sondern auch gleiche Zellformen, wie etwa die Erythrozyten, reagieren je nach postmortaler Beschaffenheit auf gleiche Fixationsmittel unterschiedlich. Doch sind in dieser Hinsicht an den Objekten mit der behandelten Methode nur erst wenige vorläufige Erfahrungen gemacht worden, welche aber jenen Schluß durch relativ einfache quantitative Unterschiede in der Dicke des Plasmalemma bestätigen. Da andererseits die Proteine in Zellen und Geweben nicht für sich allein vorkommen, ihr Kolloidverhalten vielmehr teilweise von ihrer Vergesellschaftung mit anderen Stoffen abhängt, außerdem die zur Fällung führenden Faktoren zugleich andere Eigenschaften der Kolloidsysteme ändern, wird das Fixationsgeschehen im einzelnen so schwer übersehbar. Da müssen dann die einzelnen kolloiden Vorgänge an dem besonderen Objekt in planmäßigen Versuchen im Vergleich mit dem lebenden System quantitativ erkundet werden[18]), und dabei dürfte zu ihrem Teile auch die Methode der Dickenbestimmung des Plasmalemma beitragen können.

Die Bedeutung des mitgeteilten Verfahrens wird allerdings teilweise verringert durch die Begrenzung seiner Anwendbarkeit (siehe oben Seite 8); doch ist dieser Umstand in vielen Fällen zu umgehen. Ihre Ergebnisse aber seien zum Schlusse noch mit denen anderer Dickenbestimmungen[19]) verglichen.

Gorter und Grendel[20]) haben zuerst eine nach Zahl und Größe bestimmte Menge Erythrozyten-Substanz mit Petroläther extrahiert und aus dem Spreitareal die Dicke des gespreiteten

[16]) K. Bělař, Protoplasma **9**, 209 (1930).
[17]) Cl. F. Werner, Z. Hals- usw. Heilk. **35**, 564 (1934); Festschr. f. Ino Kubo, 202 (1934).
[18]) Vgl. die Literatur vornehmlich von G. Yamaha, T. S. P. Strangeways, R. G. Canti, R. Schaede u. a. bei K. Zeiger, Physikochemische Grundlagen der histologischen Methodik (Wiss. Forsch-Ber. **48**), 31 f. (Dresden u. Leipzig 1938). S. ferner K. v. Tellyesniczky, Enzykl. mikrosk. Techn., 3. Aufl., Bd. **2**, 750, 756 (Berlin u. Wien 1926).
[19]) Vgl. auch Harvey a. Danielli, l. c. 332. — Höber, l. c. 277 f.
[20]) E. Gorter a. F. Grendel, J. exper. Med. **41**, 439 (1925). — Grendel, Biochem. Z. **214**, 231 (1929). — A. J. Dziemian, J. comp. a. cell. physiol. **14**, 103 (1939).

Filmes zu rund 40 Å berechnet. Die hierzu zu machenden Einwände sind bereits von Höber[21]) erhoben worden. Auch die Schlüsse aus Messungen der Impedenz von Erythrozyten-Suspensionen[22]), aus denen sich gar nur numerische Werte zu etwa 33 Å ergeben, sind aus verschiedenen Gründen[23]) zurückzuweisen. Dieselbe Methode ist übrigens auch auf Saccharomyces-Zellen[24]), polymorphnucleäre Leukozyten[25]) und Eier von Arbacia, Asterias und Hipponoe[26]) angewandt worden. Nachdem ferner Schmitt mit Bear und Ponder[27]) aus polarisationsoptischen Befunden auf polymolekulare Schichtungen sehr viel größerer Dicke geschlossen hatten, sind mehr direkte Bestimmungen[28]) mit einem eigens dazu konstruierten analytischen Leptoskop unter Anwendung von Ergebnissen von Blodgett und Langmuir angestellt worden, die wie jene zu Werten um 200 Å geführt haben und damit sich den von uns erhaltenen Werten weitgehend nähern bzw. diese nur wenig überschreiten.

Die Abhängigkeit des Maximums der Plasmalemmadicke vom „isoelektrischen Punkt“[29]) der hämolysierenden Pufferlösung ist wohl das am meisten in die Zukunft weisende Ergebnis, das in den behandelten Versuchen erhalten worden ist und eine weitere Untersuchung unter Anwendung der Messungsmethode verdient.

Wenn wir endlich die unterschiedliche Wirksamkeit der einzelnen Parameter bei ihrem Einfluß auf die Plasmalemmadicke untersuchen sollen[30]), so ergibt sich, daß der Quotient der uniradialen Reflexionsvermögen (R_2/R_1) prozentual den geringsten, von den beiden Koeffizienten aber auch der der Polarisation (ε) nur einen geringen Einfluß auf die Plasmalemmadicke haben. Von beträchtlicherem Einfluß darauf sind der Phasenkoeffizient (δ) und damit in dem häufigeren Fall, daß ε nicht viel größer als δ ist, auch die relative Anisotropie (ν). Weitaus am nachhaltigsten aber wirkt sich auf den Wert der Plasmalemmadicke der des charakteristischen Winkels (τ) aus, welcher umgekehrt proportional zu ihr variiert.

Zusammenfassung

Eine für andere Ziele theoretisch und praktisch entwickelte Methode Bereks ist nach Erprobung an allerhand Modellfilmen zu approximativen Bestimmungen der Plasmalemmadicke roter Blutzellen einiger Amphibien und Reptilien benutzt worden. Die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Methode können vielfach durch geschickte Wahl und geeignete experimentelle Behandlung des Objekts umgangen werden. Für manche zellphysiologische und -physikalische Erscheinungen zumal bei der Analyse der Fixationsvorgänge verspricht die Anwendung der Methode sichere Vorteile. Ihr Wert im Vergleich zu anderen Dickenbestimmungen, welche sie teilweise zu ergänzen berufen scheint, wird ebenfalls untersucht.

[21]) Höber, l. c. 277.
[22]) H. Fricke, J. gen. physiol. **9**, 137 (1925). — J. F. McClendon, J. biol. chem. **69**, 733 (1926). — Fricke a. H. J. Curtis, J. gen. physiol. **18**, 821 (1934). — J. F. Danielli, ibid. **19**, 19 (1935).
[23]) Höber, l. c. 278.
[24]) H. Fricke a. H. J. Curtis, Nature (London) **134**, 102 (1935).
[25]) Dieselben, ibid. **135**, 436 (1935).
[26]) K. S. Cole, J. cell. a. comp. physiol. **1**, 1 (1932); **8**, 877 (1935).
[27]) F. O. Schmitt, R. S. Bear a. E. Ponder, ibid. **9**, 89 (1936); **11**, 309 (1938).
[28]) D. F. Waugh a. F. O. Schmitt, Cold Spring Harb. Symp. **8**, 233 (1940). — Vgl. auch K. B. Blodgett, J. phys. chem. **41**, 975 (1937); zus. mit I. Langmuir, Phys. Rev. **51**, 964 (1937).
[29]) H. Pfeiffer, Hb. biol. Arbeitsmeth. (V) 2/2, 1563 (Berlin 1929); Transact. Faraday Soc. **26**, 663, 822 (1930).
[30]) Vgl. Berek, l. c. 94 f.

Aus dem Staatlichen Institut für Textilchemie in Badenweiler

Über die Voraussetzungen des Auftretens von Kautschukelastizität bei Keratinfasern

Von E. Elöd und H. Zahn)*

(Eingegangen am 20. April 1949)

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Natur der elastischen Eigenschaften von Keratinfasern. Hierbei sollte nachgewiesen werden, unter welchen Bedingungen Keratinfasern, wie Wolle, Menschen- oder Roßhaare, kautschukelastisch werden. Wir fanden, daß die genannten tierischen Haare im trockenen sowie im mäßig gequollenen Zustand normale Festkörper sind, während Einwirkungen, welche zu einer weitgehenden Befreiung der Peptidketten aus ihrem ursprünglich vernetzten Verband führen, Kautschukelastizität bewirken. Bei diesen Einwirkungen handelt es sich ausschließlich um solche, bei denen eine Kontraktion der ganzen Faser auftritt.

*) H. Zahn, jetzt Chemisches Institut der Universität Heidelberg.

1. Normelastizität und thermokinetische Elastizität

Während die kristallinen Festkörper, wie z. B. Eisen, Kochsalz usw., bei mechanischer Beanspruchung, z. B. durch Zug, sich nur verhältnismäßig wenig dehnen lassen, zeigen zahlreiche hochmolekulare Substanzen aus den verschiedensten chemischen Stoffklassen eine außerordentlich hohe Dehnbarkeit. Es sei hier auf Kautschuk, den Muskeleiweißkörper Actomyosin, das Elastin und die tierischen Haare (Keratin) hingewiesen. Wir wissen durch die Arbeiten von Wöhlisch[2]), W. Kuhn[3]), K. H. Meyer[4]), Wiegand und Synder[5]), daß es bei den Festkörpern zwei ihrem Wesen nach vollständig verschiedene Arten der Elastizität gibt, für welche Wöhlisch[6]) die Bezeichnungen Normelastizität und thermokinetische Elastizität vorgeschlagen hat. Der Ausdruck „hochelastisch" dagegen gilt für alle durch starke elastische Deformierbarkeit ausgezeichnete Arten von Elastizität, die sowohl thermoelastisch normal als thermokinetisch-kautschukartig beschaffen sein können. Im Sinne dieses Vorschlages ist also jeder kautschukelastische Körper hochelastisch, aber nicht jeder hochelastische auch kautschukelastisch.

Die Normelastizität beruht auf interatomaren Anziehungskräften, bei deren Überwindung durch äußere Kräfte in den Festkörpern potentielle Energie gespeichert wird (potentiell-energetische Elastizität). Die normelastischen Festkörper zeigen normales thermoelastisches Verhalten, worunter Wöhlisch das Vorhandensein eines positiven linearen und kubischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (l. th. AK.) und demgemäß einen normalen thermoelastischen Effekt, d. h. Abkühlung des Körpers bei adiabatischer Dehnung versteht. Eine Folge der positiven thermischen Ausdehnung der normelastischen Festkörper ist, daß eine in ihnen durch äußeren Zug hervorgerufene Spannung, also auch der Elastizitätsmodul (E-Modul), mit steigender Temperatur absinkt.

Nach Wöhlisch unterscheiden sich die kautschukelastischen Festkörper durch folgende Eigenschaften von den normelastischen Körpern:

1. Sie weisen eine sehr hohe reversible Dehnbarkeit zumeist über 100%, im Falle des Kautschuks selbst weit über 1000%, auf.

2. Sie besitzen einen sehr kleinen Wert des E-Moduls.

3. Sie zeigen die unter dem Oberbegriff der thermoelastischen Anomalie zusammengefaßten Erscheinungen. Es sind dies a) ein negativer l. th. AK. in einer bestimmten Richtung (Faserrichtung bzw. Dehnungsrichtung) bei pos. l. th. AK. senkrecht zu dieser Richtung und pos. kubischem th. AK. Gleichbedeutend hiermit ist eine Zunahme der elastischen Spannung bzw. des E-Moduls mit steigender Temperatur.

b) Der als Gough-Joule-Effekt bekannte anomale thermoelastische Effekt, d. h. eine Erwärmung der Körper bei adiabatischer Dehnung, eine Abkühlung bei adiabatischer Entspannung.

4. Durch genügend starke Dehnung lassen sich anscheinend alle kautschukelastischen Körper aus dem thermoelastisch-anomalen in den thermoelastisch-normalen Zustand überführen. Bei einem bestimmten Dehnungsgrad, dem Inversionspunkt des thermoelastischen Verhaltens, wechseln also der l. th. AK. und der thermoelastische Effekt ihr Vorzeichen.

Die thermoelastische Anomalie wird von Wöhlisch folgendermaßen erklärt: Die längsorientierten Teilchen des kautschukelastischen Körpers, z. B. des elastischen Nackenbandes, bestehen ihrerseits aus parallel orientierten Molekülen oder Molekülverbänden. Nach der kinetischen Wärmetheorie muß jede Temperaturerhöhung die unregelmäßigen Schwingungen der Mizellen verstärken und dadurch der Orientierung in einer Richtung entgegenwirken. Daher wird durch die Temperaturerhöhung ein Ausgleich u. a. der räumlichen Anisotropie angestrebt und dieser kann sich bei einem einachsigen Gebilde, wie es z. B. das Nackenband ist, nur darin äußern, daß die Dimensionen in Richtung der Fasern abnehmen und in der dazu senkrechten Richtung eine Zunahme erfahren. Der elastische Widerstand eines kautschukelastischen Körpers ist nach dieser Theorie keine atomdynamische, also auf Anziehungskräften zwischen den Molekülen beruhende, sondern eine statistische Erscheinung, ein Ausdruck der Tendenz des Systems, aus dem weniger wahrscheinlichen geordneten in den wahrscheinlicheren ungeordneten Zustand überzugehen (Tendenz zur Entropiezunahme nach Boltzmann).

Für die Feststellung, ob ein Körper kautschukelastisch ist, kann man verschiedenartig vorgehen. Einmal kann man untersuchen, ob die elastische Spannung eines gedehnten Fadens bei Temperaturerhöhung zu- oder abnimmt oder aber man untersucht das Vorzeichen des l. th. AK, welcher bei kautschukelastischen Stoffen negativ ist.

Es läßt sich voraussehen, daß sich ein hochmolekularer Körper im allgemeinen weder wie ein Kochsalzkristall mit rein potentiell-energetischer Elastizität noch wie ein Festkörper mit idealer Kautschukelastizität verhalten wird, sondern daß sich mehrere Mechanismen gleichzeitig beteiligen, und daß deren Anteil selbst bei ein und demselben hochmolekularen Körper in weiten Grenzen schwanken wird. So ist z. B. Kautschuk bei sehr tiefen Temperaturen ein spröder, harter Körper mit einem großen E-Modul und einem pos. l. th. AK. Derselbe Kautschuk wird beim Erwärmen weich, erreicht eine reversible Dehnbarkeit von über 1000%, einen sehr kleinen E-Modul und oberhalb eines bestimmten Dehnungsgrades ein Umschlagen des l. th. AK in negative Werte. Beim elastischen Nackenband läßt sich Normalelastizität und Kautschukelastizität bei gleicher Temperatur ineinander überführen, wenn man den Wassergehalt der Probe variiert. Trockenes Nackenband ist hart, wenig dehnbar und besitzt einen pos. l. th. AK. In Wasser gequollenes Nackenband dagegen ist in einem bestimmten Dehnungsbereich ein typisch kautschukelastischer Körper. Die Wassermoleküle haben die Anziehung zwischen den Polypeptidketten weitgehend verringert und deren innere Beweglichkeit erhöht (Mikro-Brownsche Bewegung). Eine ähnliche Veränderung der elastischen Eigenschaften tritt beim Schnurren der Sehnen (Kollagen) beim Erwärmen in Wasser ein. Man kann hier nach einem Vorschlag von K. H. Meyer[7]) von einem zwei-

dimensionalen Schmelzen sprechen, weil in den beiden Dimensionen quer zur Faserrichtung eine Verflüssigung eingetreten ist. Da die Polypeptidketten jedoch intakt bleiben, findet nur Erweichen, nicht völliges Schmelzen statt.

H. Mark[8]) betont, daß viele hochmolekulare Kunststoffe mit steigender Temperatur folgende Zustände durchlaufen: Kristalliner Festkörper; — Amorpher, glasartiger Festkörper; — Flüssig bzw. geschmolzen.

Bei Zunahme der Temperaturen verringern sich die zwischenmolekularen Kräfte. In einem bestimmten Temperaturbereich vor dem eigentlichen Schmelzen sind viele Körper kautschukelastisch. Daraus geht hervor, daß es nicht richtig ist, einem Körper eine bestimmte Art von Elastizität zuzuschreiben, vielmehr soll man angeben, in welchem genauer bestimmten Zustandsbereich die potentiell-energetische und in welchem Bereich die thermokinetische Elastizität überwiegt. Inwieweit diese Bereiche, z. B. Temperatur, Wassergehalt, Dehnungsgrad, mit den normalen atmosphärischen Bedingungen übereinstimmen, hat zwar erhebliches praktisches Interesse, ist jedoch für die Definition der elastischen Eigenschaften des betreffenden Körpers belanglos.

2. Bisherige Arbeiten über die Bedingungen der Kautschukelastizität von Keratinfasern

Faserkeratine zeichnen sich durch eine hohe Bruchdehnung aus, die in Luft gemessen etwa 40—50, in Wasser 70% beträgt und in Dampf bis auf 100% getrieben werden kann. Diese Tatsachen zeigen, daß die Keratinfasern zu den hochelastischen Körpern gehören, ohne daß man hieraus bereits entscheiden kann, ob die Hochelastizität potentiell-energetisch oder kautschukelastisch bedingt ist. Elöd, Nowotny und Zahn[9]) haben gezeigt, daß Roßhaare, die man in eine 1proz. Natriumsulfidlösung bei 20° C einige Stunden einlegt (die richtige Zeit hängt von der Dicke der Fasern ab), sich tiefgreifend in ihren elastischen Eigenschaften verändern: So kann man diese stark gequollenen Fasern unter günstigen Bedingungen bis zu 200%, bezogen auf die Anfangslänge, reversibel dehnen. Beläßt man aber die Haare zu lange in der Natriumsulfidlösung, so übertrifft der Faserabbau den Effekt des Lösens zwischenmolekularer Bindungen, und die Bruchdehnung nimmt wieder ab. Diese Haare zeichneten sich durch einen negativen l. th. AK. aus, den wir seinerzeit in einem Feinfaserprüfgerät nach Krais zu $-1 \cdot 10^{-4}$ maßen. Somit war nachgewiesen, daß sich Keratinfasern in einen kautschukelastischen Zustand überführen lassen.

Eine gründliche Untersuchung der Elastizität von Keratinhaaren verdankt man Bull und Gutmann[10]). Diese maßen die Abhängigkeit der Spannung bei Menschenhaaren von der Temperatur bei konstanter Dehnung und berechneten zu jeder Dehnungsstufe den Anteil der potentiellen Energie und der Entropie. Weitaus die größte Rolle für den Widerstand der Haare gegen Dehnung spielte die potentielle Energie, d. h. die Anziehungskräfte zwischen Atomen und Molekülgruppen innerhalb der Faser. Das Entropieglied erreicht einen Maximalwert mit 14% bei einer Faserdehnung von 25%. Die amerikanischen Autoren haben ferner erneut gezeigt, daß sich die Haarfaser wie ein Gel verhält, welches bei Einwirkung von mechanischem Zug teilweise verflüssigt wird. Nur im Hookeschen Bereich der Dehnung (0—3%) war keine Abhängigkeit der Dehnung von der Belastungsgeschwindigkeit festzustellen. Von 3—20% Dehnung erfolgt eine Streckung der Polypeptidketten. Erst bei 20—70% verwandelt sich das α-Keratin in das β-Keratinröntgenogramm. β-Keratin ist nach Bull und Gutmann um 40% länger als das α-Keratin, während Astbury[11]) bekanntlich eine 100proz. Verlängerung annimmt. Nach unserer Ansicht[12]) werden die Mizellen des Keratins beim Übergang von der α- in die β-Modifikation um 30% länger, was man sich modellmäßig etwa in der Art der Vorschläge von Huggins[13]), Schiebold[14]) bzw. Zahn[15]) vorstellen kann.

Eine weitere Arbeit über die Elastizität der Keratinfasern stammt von H. J. Woods[16]). Dieser bestätigte einige der Befunde von Bull und Gutmann und klärte insbesondere den Einfluß des Mediums auf die Elastizität der Wolle. Sogenannte „generalized wool" wird durch Behandlung gedehnter Fasern mit verdünnter Natronlauge erhalten, die relaxieren und sich auf ihre ursprüngliche Länge wieder verkürzen und dann ausgewaschen werden. Derartige Haare zeigten in kaltem Wasser Kautschukelastizität, aber nur bis zu einer Dehnung von 1%, bezogen auf die ursprüngliche Faserlänge, während oberhalb von 1% Dehnung die innere Energie überwiegt, so daß bei einer Dehnung der Faser um 15% der Entropieeffekt nur noch 10% der Faserbelastung ausmacht. Wenn man diese Haare jedoch mit Dampf nachbehandelt, erfolgt eine Superkontraktion um 40%, bezogen auf die ursprüngliche Länge. Beim Dehnen dieser Fasern von —40 bis auf —30% wird der gesamte Widerstand gegen die Dehnung vom Entropieglied geliefert. Auch Woods betont die große Bedeutung, welcher der Zeit bei diesen Mes-

sungen zukommt. Bezüglich des Gitterbaues bemerkt er, daß die mit Natronlauge relaxierten Haare noch die Interferenzen des α-Keratins zeigen, während nach Dampfbehandlung β-Keratin gefunden wurde. Woods folgerte daraus, daß bei der Superkontraktion in Natronlauge in der Kälte nur die amorphen Bereiche der Faser in Aktion treten und die Verkürzung nur bis —20% geht. Bei der Dampfbehandlung werden jedoch auch die kristallinen Teile erfaßt (intramizellare Reaktion).

D. J. Lloyd und M. Garrod haben über Zusammenhänge zwischen der chemischen Konstitution verschiedener Eiweißkörper und ihren elastischen Eigenschaften berichtet und gelangen zu folgendem Ergebnis: Je weniger polare Seitenkettengruppen sich am Aufbau eines Proteins beteiligen, umso eher kann Kautschukelastizität auftreten. Keratin ist durch den hohen Gehalt an polaren Seitenkettenresten so stark vernetzt, daß echte Kautschukelastizität nicht vorkommen kann. Die Hochelastizität der Keratinfasern ist potentiell-energetisch bedingt, wobei Anziehungskräfte zwischen den Seitenkettenresten eine große Rolle spielen. Gemessen wurde die Spannung gedehnter Roßhaare in Ameisensäure in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei sich keine thermokinetische Elastizität ergab[17]).

In unserm Institut hat der eine von uns im Rahmen seiner Habilitationsschrift[18]) einige Versuche über die Bedingungen der Kautschukelastizität durchgeführt, über die der andere von uns bei seinen Vorträgen an der Universität Leeds[19]) berichtet hat, und die im folgenden beschrieben werden.

3. Über die Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α (AK.)

Wir hielten die Messung des AK. von Keratinfasern für besonders geeignet, um mit einfachen Mitteln festzustellen, unter welchen Bedingungen diese Fasergruppe sich normal- oder kautschukelastisch verhält. Eine quantitative Aufteilung der elastischen Kraft wurde nicht durchgeführt, wie sie etwa in den Arbeiten von Bull, Gutmann sowie Woods, ferner K. H. Meyer[20]), R. S. Stein[21]), S. R. Hoover[22]) beschrieben wurde.

Der l. th. AK. α wird nach der Gleichung:

$$\alpha = \frac{1}{L_0}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\sigma$$

(L_0 = Länge bei 0° C, $\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\sigma$ = Längenänderung pro Grad Temperaturerhöhung bei konstanter Spannung) ermittelt und hat die Dimension von $^\circ C^{-1}$. Das Feinfaserprüfgerät „Deforopt" der Firma Keyl (Dresden) kann für solche Messungen benützt werden. Längenänderungen der eingespannten Faser lassen sich durch Ablesen an der optisch vergrößerten Skala bis zu 1/100 mm registrieren. Wenn man eine Einspannlänge von 50 mm wählt, bedeutet die Ablesegenauigkeit von $\pm$ 1/100 mm, daß noch Ausdehnungen bzw. Kontraktionen von $4 \cdot 10^{-4}$ gemessen werden können. Da man als Temperaturintervall im allgemeinen 10 bzw. sogar 20 Celsiusgrade wählt, genügt diese Genauigkeit, um die Ausdehnungskoeffizienten, die in der Größenordnung von 10^{-4} liegen, zu messen. Das von Wöhlisch[23]) beschriebene Universalinstrument stand uns nicht zur Verfügung.

Als Vertreter der Keratinfasergruppe wählten wir — wie bei den Messungen der Superkontraktion[24]) — weiße, sorgfältig gereinigte Pferdeschweifhaare, deren Einzelhaare bereits eine genügende mechanische Widerstandsfähigkeit besitzen.

Zur Einstellung der gewünschten Temperaturen füllten wir das Eintauchgefäß des Apparates mit den verschiedenen Flüssigkeiten bestimmter Temperatur. Der Temperaturwechsel wurde durch Ausfließen und Neubeschickung mit derselben Flüssigkeit, eingestellt auf die gewünschte Temperatur, erreicht. Durch Rühren wurde der Temperaturausgleich in wenigen Sekunden bewirkt. Erwärmen und Abkühlen wurden jeweils wiederholt, um die Reversibilität der Effekte zu kontrollieren. Nur wenn diese Bedingung erfüllt war, wurden die Messungen ausgewertet.

Die größte Schwierigkeit besteht in der Vermeidung von zeitabhängigen plastischen Verformungen der Faser, die näher zu untersuchen nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit war. Die genannten Störungen entfallen, wenn man die Fasern nicht stärker belastet, als gerade nötig ist, um eine Strekkung zu erreichen. Es wurde also bei einer Belastung gearbeitet, welche in der Nähe der sogenannten Null-Last liegt.

4. Der AK. getrockneter Roßhaare

Roßhaare wurden im Vakuumexsikkator über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der AK. bestimmt. Zur Erwärmung und Abkühlung dienten getrocknete Flüssigkeiten, wie Benzol und Trichloräthylen, in welchen Keratinfasern nicht quel-

len. Der AK. wurden zwischen 5 und 70° C und bei einer Dehnung von 0,5% mit $+5 + 10 \cdot 10^{-5}$ positiv gemessen. Trockene Keratinfasern dehnen sich also beim Erwärmen wie normale Festkörper aus und kontrahieren beim Abkühlen.

Beispiel: Ein Roßhaar wurde in den Deforopt mit 37 mm eingespannt. Der Eintauchbecher wurde mit getrocknetem Trichloräthylen von 20° C beschickt. Die Längenskala zeigte 2,62 mm (Nullpunkt unserer Messung). Als Vorlast befinden sich 2 g Wasser im Belastungsbecher. Beschickt man den Eintauchbecher mit auf 40° erwärmtem Trichloräthylen, so findet man eine Ausdehnung auf 2,66 mm, welche beim Abkühlen auf 18° C wieder auf 2,62 zurückgeht. Je Grad Celsius beträgt die Ausdehnung demnach 0,002 mm und je mm Roßhaar 0,000054 mm. Der AK. ist somit $+ 5 \cdot 10^{-5}$.

Zur Berechnung des E-Moduls wurden die Belastungen für eine Faserdehnung von 1,0% im Deforopt gemessen und der E-Modul in kg/mm² berechnet. Z. B. benötigt ein unbehandeltes Roßhaar 69,6 g für eine Dehnung von 1,0% im Hookeschen Anfangsbereich. Der Durchmesser des Haares beträgt 0,169 mm, der Querschnitt 0,0212 mm². Der E-Modul ist $0{,}0696/0{,}0212 \cdot 100$ kg/mm² = 328 kg/mm². Bei relaxierten Haaren wurden die Belastungen für Dehnungen gen von 20—40% gemessen und wie oben verfahren. Der Durchmesser der trokkenen Faser wurde eingesetzt.

5. Der Einfluß der Quellung in Wasser auf den AK. von Roßhaaren

Beim Quellen von Keratinhaaren dringt Wasser in das Faserinnere ein und wird durch Wechselwirkung mit polaren Gruppen und durch Lösungsvorgänge festgehalten. Ein weiterer Anteil entfällt auf kapillar eingelagertes Wasser. Die gequollene Faser ist daher ein Zweikomponentensystem mit einer festen und einer flüssigen Phase. Die Längenänderungen einer gequollenen Faser beim Erwärmen und Abkühlen können verschiedene Ursachen haben:

1. Durch die Aufnahme von Wasser nimmt die Länge der Faser um etwa 1% und ihr Querschnitt um etwa 30—40% zu. Die Wasseradsorption hängt nach Speakman und Cooper[25]) von der Temperatur ab. Bei einem Feuchtigkeitsgehalt der Luft von 97,5% rF zeigt sich ein Minimum der Sorption bei etwa 45° C. Änderungen der Faserlänge in Abhängigkeit von der Temperatur könnten auf entsprechenden Änderungen der Längsquellung beruhen.

2. Die feste Phase einer gequollenen Faser variiert ihre Dimensionen in Abhängigkeit von der Temperatur, deren Messung den eigentlichen AK. ergibt. Im folgenden handelt es sich um Längenänderungen bei gequollenen Fasern. Der unter 1. genannte Beitrag der Quellung wurde nicht berücksichtigt.

Die linearen thermischen AK. wurden, wie oben beschrieben, bei verschiedenen Temperaturen zwischen 5 und 80° C gemessen. Die Belastung des einzelnen Roßhaares betrug 2,2 g. Wie die Tab. 1 zeigt, sind die α-Werte positiv und haben ein flaches Minimum im Bereich von 30—50° C:

Tabelle 1

Linearer Ausdehnungskoeffizient α von Roßhaaren in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur	$\alpha \cdot 10^5$ in $°C^{-1}$
10	+ 14,0
20	+ 9,4
30	+ 6,8
40	+ 6,8
50	+ 7,0
60	+ 7,8
70	+ 7,8

6. Der AK. von Roßhaaren in Normal-Natronlauge

Die Polypeptidketten der tierischen Haare sind miteinander vernetzt, wobei sich Wasserstoffbrücken, Salzbindungen und Cystinbindeglieder beteiligen. Diese Querbindungen verhindern die freie Beweglichkeit der einzelnen Ketten und bedingen das Überwiegen der potentiellen Energie unter den zu überwindenden Kräften bei der Dehnung. Daher waren die α-Werte trockener Keratinhaare positiv. Quellung in Wasser setzt zwar den Widerstand gegen die Dehnung herab, ohne daß sich die α-Werte stark ändern. Eine weitgehende Aufspaltung sämtlicher Querbindungen in Keratinen kann man durch Einlegen in Natriumsulfidlösung erreichen. Wie oben erwähnt, hatten wir vor einigen Jahren gezeigt, daß Roßhaare in 1proz. Natriumsulfidlösung einen negativen AK. erlangen. Eine ähnlich weitgehende Spaltung von Querbindungen von tierischen Haaren erfolgt bereits bei Zimmertemperatur, wenn man Natronlauge einwirken läßt. Bei genügend hoher Konzentration relaxieren auch ungedehnte Fasern in diesem Reagenz. Die richtige Konzentration muß für jede Keratin-

sorte in Vorversuchen gefunden werden. Bei Roßhaaren bewährte sich 1n NaOH. Die Aufspaltung der Querbindungen von Roßhaaren in Natronlauge zeigt sich chemisch an der Abnahme der Zahl der Cystinbindungen und mechanisch an der Abnahme des E-Moduls um zwei Zehnerpotenzen (vgl. Tab. 3), einer Zunahme der Bruchdehnung, einer exzessiven Dickenquellung, einer Verkürzung der Faserlänge (Superkontraktion) und schließlich dem Auftreten eines negativen AK. Da der Widerstand gegen Dehnung im Verlauf der Einwirkung von Natronlauge stark sinkt, muß man die Vorlast entsprechend herabsetzen, sonst erfolgt eine stetige Verlängerung der Faser, die sich beim Erwärmen noch verstärkt. Wir konnten unter diesen Bedingungen keine reversiblen Längenänderungen beim Wechsel der Temperatur erzielen. Dies gelang erst nach vorsichtigem Herabsetzen der Vorlast durch Ausfließenlassen von Wasser aus dem Belastungsbecher, wodurch sich die Verkürzungstendenz der Faser auswirken kann. Man registriert die Faserlänge in Abhängigkeit von der Zeit und wartet ab, bis diese Verkürzung nur noch langsam weiter schreitet. Nun wird die Natronlauge durch eine solche von 30° ersetzt, die Länge gemessen und wieder in kältere Lauge eingesetzt. Man wiederholt die Messungen alle 10 Minuten und trägt alle Längenänderungen der Faser graphisch auf. Zur Berechnung der α-Werte gingen wir von der Ausdehnung der Faser beim Abkühlen aus. Die Verkürzung beim anschließenden Erwärmen war um den in der betreffenden Zeit erfolgten irreversiblen Superkontraktionsanteil vergrößert. Eine genauere Interpolation wurde nicht durchgeführt. Unsere Angaben (Tab. 2) beziehen sich auf die mit Sicherheit reversiblen Effekte. Wie die Tab. 2 zeigt, nimmt α mit fortschreitender Zeit zu. Offensichtlich geht der Abbau von Querbindungen weiter, so daß die Beweglichkeit der Teilchen bzw. der Ketten erleichtert wird.

Beispiel: Ein Roßhaar mit einer Einspannlänge von 47,5 mm wurde in 4proz. Natronlauge bei 16,5° C eingetaucht. Die Vorlast war 2 g. Nach 40 Minuten wurde die Vorlast auf 0,2 g herabgesetzt. Nach 45 Minuten hatte sich die Faser um 9,2% verkürzt, auf der Skala wurden 6,81 mm abgelesen. Beim Austausch der Lauge von 16,5° durch eine solche von 5° C verlängert sich die Faser um 0,06 mm auf 6,87 Skalengrade. Erwärmen auf 13° in Natronlauge bewirkt Verkürzung auf 6,78 mm usw. Relaxierte Roßhaare besitzen also in 1n-NaOH negative α-Werte.

Tabelle 2

Abhängigkeit des AK. α bei Roßhaaren in Normal-Natronlauge von der Dauer der Behandlung

(AK. berechnet aus der Ausdehnung beim Abkühlen)

Zeit in Minuten	$\alpha \cdot 10^4$ in $^\circ C^{-1}$
58	— 1,3
65	— 1,3
75	— 1,7
86	— 2,7
93	— 3,4

Entfernt man die Natronlauge durch Auswaschen und bestimmt den AK. von Roßhaaren in Wasser, so findet man positive α-Werte, z. B. $+2 \cdot 10^{-4}$. Das kautschukelastische Verhalten ist offensichtlich davon abhängig, daß sämtliche Bedingungen eingehalten werden, welche zur Befreiung der Ketten führen. Bei der Kontraktion von Roßhaaren in Natronlauge bestehen diese vor allem im Einhalten der Konzentration und einer Temperatur oberhalb von 0° C. Nach dem Auswaschen der Lauge schließen sich zwischen den sauren und basischen Seitenketten neue Salzbindungen sowie zwischen den Peptidgruppen der Hauptketten bzw. Säureamid- und Oxygruppen der Seitenketten neue Wasserstoffbrücken, während die Umsetzungen der Cystinbindungen in der Natronlauge beim Auswaschen kaum rückgängig gemacht werden können. Die Vernetzung der Ketten durch Salz- und Wasserstoffbrücken genügt, wie das Auftreten eines positiven AK. beweist, um die Haare wieder in den normelastischen Zustand zurückzuführen oder anders ausgedrückt, um die Fasern aus dem erweichten in den normalen festen Zustand zu überführen.

7. Kautschukelastizität und Aufspaltung von Cystin bei Keratinfasern

Um den Einfluß der Cystinbrücken auf das Auftreten von Kautschukelastizität noch deutlicher kennen zu lernen, haben wir die von Patterson, Geiger, Mizell und Harris[26]) in die Keratinchemie eingeführte spezifische Reduktion des eingebauten Cystins mittels Natriumthioglykolatlösungen verwendet (vgl. [27]). Zur Reduktion von Roßhaaren ließ man je g Haare 100 cc 0,5 molarer Natriumthioglykolatlösung ($p_H = 5$) 3 Tage lang bei 40° einwirken, entfernte die

Thioglykolsäure durch sehr oft wiederholtes Einlegen der Haare in ein Liter kaltes, luftfreies Wasser, Einlegen in ½ Liter Methanol und Trocknen an der Luft. Durch kolorimetrische Analyse von Cystin und Cystein mit Phosphor-9-Wolframsäure (Schöberl[28]) fanden wir, daß der Cystingehalt von 13,5% bei unbehandelten Haaren durch die Reduktion auf 8,2% abgenommen hatte. 3,8% Cystein konnten nachgewiesen werden. Die Cystinspaltung betrug demnach etwa 40%, bezogen auf die Zahl der ursprünglich vorhandenen Cystinbindungen. Der Erfolg der Reduktion wurde durch Kontraktionsmessungen bestätigt. Beim Erhitzen der reduzierten Haare in n/10 HCl schrumpften die Fasern um 19,3%. Der E-Modul in Wasser betrug 37,3 kg/mm²

Ein reduziertes Roßhaar zeigte bei der Prüfung des thermoelastischen Verhaltens in Wasser zwischen 5 und 30° C positive α-Werte ($+9 \cdot 10^{-5}$). Die Cystinspaltung hatte also nicht genügt, um die Polypeptidketten so weit zu befreien, daß der kautschukelastische Zustand hergestellt wird. Vor einiger Zeit hatten wir gefunden, daß sich reduzierte Haare erst verkürzen, wenn die Temperatur hoch genug ist, um die H-Brücken zu lösen. Die für Auslösung einer Schrumpfung von 15% erforderliche Temperatur hängt davon ab, in welchem Medium erhitzt wird. Bei Verwendung einer 40proz. Resorzinlösung beträgt die Halbwertstemperatur 45° C. Der Einfluß der Reduktion zeigt sich daran, daß nicht reduzierte Haare zur selben Verkürzung die höhere Temperatur von 85° C benötigen [Zahn[29]]. Es war daher eine weitere Bestätigung für die von uns wiederholt vertretene Ansicht über die Rolle der verschiedenen Querbindungen, als sich zeigte, daß dieselben reduzierten Roßhaare, welche in Wasser einen positiven AK. besitzen, kautschukelastisch werden, sobald man die Messung in 40proz. Resorzinlösung bei 30° wiederholt. Bei diesen Bedingungen schrumpfte eine reduzierte Faser in 20 Minuten um 6,2%, wonach die Schrumpfung nur noch sehr langsam zunimmt, so daß die Messung der α-Werte leichter durchzuführen war als in der Normal-Natronlauge. α war zwischen 8 und 30° C $-1 \cdot 10^{-4}$. Ein weiteres reduziertes Roßhaar schrumpfte in 40proz. Resorzin bei p_H 6,3 auf 60° erwärmt, um 11,4%. Der AK. bei 45° C betrug $-2{,}5 \cdot 10^{-4}$, bei 20° $-1{,}2 \cdot 10^{-4}$. Der E-Modul ergab sich aus dem Durchmesser des Haares (0,22 mm), der Belastung von 20 g für eine reversible Dehnung von 62% zu 0,85 kg/mm². Unterhalb 10° C waren die α-Werte wieder positiv. Offensichtlich haben sich beim Abkühlen wieder neue H-Brücken gebildet, welche die Beweglichkeit der Peptidketten einschränken. Daraus geht hervor, daß ein superkontrahiertes Haar nur bei der Temperatur und nur in dem Medium seiner Kontraktion kautschukelastisch ist. Wir leiten aus den Versuchen die Arbeitshypothese ab, daß die Keratinhaare nur „in conditionibus contrahendi" kautschukelastisch sind.

8. Diskussion

Die vorliegende Untersuchung hat ergeben, daß die Keratine hinsichtlich der thermoelastischen Eigenschaften zu den normalen Festkörpern gehören. Durch Messung der Ausdehnungskoeffizienten gelangen wir zu denselben Resultaten wie Bull, Gutmann bzw. Woods. Die Ansicht von Lloyd, daß Keratinhaare überhaupt nicht kautschukelastisch werden können, weil sie ihrer chem. Konstitution nach zuviel polare Seitenkettengruppen enthalten, konnten wir nicht bestätigen. Um Keratinhaare in den kautschukelastischen Zustand zu überführen, hat man Bedingungen zu wählen, welche eine weitgehende Befreiung der Peptidketten aus ihrer Quervernetzung ermöglichen. Als Beispiele führten wir die Einwirkung von Normal-Natronlauge auf Roßhaare bei 20° C, ferner die Behandlung reduzierter Haare mit 40proz. wäßriger Resorzinlösung bei 30—40° an. Sämtliche Messungen wurden im relaxierten Zustand der Faser bei Kontraktionen von 5—15% durchgeführt. Da der Mechanismus der Kontraktion von Keratinhaaren noch immer umstritten ist, bedeutet der Befund, daß Keratinhaare „in conditionibus contrahendi" kautschukelastisch sind, eine weitere Stütze für unsere Hypothese, wonach die treibende Kraft bei der Kontraktion nicht auf Anziehungskräften zwischen polaren Seitenkettengruppen innerhalb der Ketten beruht, vielmehr auf der Tendenz orientierter Teilchen, nach Aufhebung der Querverbindungen, eine wahrscheinlichere, also kürzere Konstellation anzunehmen. Hierfür spricht insbesondere auch die Abnahme des E-Moduls bei der Kontraktion um 2 Zehnerpotenzen. Die drei Kennzeichen kautschukelastischen Verhaltens — hohe reversible Dehnbarkeit, niedriger Wert des E-Moduls und thermoelastische Anomalie — sind, wie aus der folgenden Tabelle 3 hervorgeht, bei Keratinen in Natronlauge sowie nach Reduktion in Resorzin erfüllt. Keratinfasern sind bei Abwesenheit von Quellmitteln und bei niedrigen Temperaturen gewöhnliche Festkörper.

In Reagenzien, welche, wie die Phenole, Wasserstoffbrücken oder andere Querbindungen lösen, werden sie jedoch schon unter 100° C in eine kautschukelastische Modifikation umgewandelt. Unter noch extremeren Bedingungen findet Abbau statt.

Tabelle 3

Bruchdehnung, E-Modul und AK. von Roßhaaren in Abhängigkeit von Medium und Temperatur

Medium	Temp. °C	Bruchdehnung %	E-Modul kg/mm²	α(°C^{-1})
Trichloräthylen	0—60	20—40	328	$+10^{-5}$
Wasser	5—80	70	186	„
Normal-Natronlauge	5—40	130	1,0	-10^{-4}
1% Natriumsulfid	5—20	180	0,8	„
Reduzierte Haare				
a) Wasser	5—30	110	37,3	$+9\ 10^{-5}$
b) Resorzin	10—40	90	0,85	$-2{,}5 \cdot 10^{-4}$

Zusammenfassung

1. Zur Feststellung, unter welchen Bedingungen tierische Haare (Keratin) kautschukelastisch werden, wurde der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (l. th. AK. α) bei Roßhaaren unter Variation der Reagenzien und Temperaturen gemessen.

2. Keratinfasern verhalten sich im trockenen sowie im gequollenen Zustand wie normale Festkörper, indem α positiv ist. Auch nach Reduktion eines Teiles der Cystinquerbindungen bleibt α positiv.

3. Nach Spaltung der Wasserstoffbrücken zwischen den Peptidketten, z. B. durch Einwirkung von Phenolen, erfolgt Superkontraktion der Faser. Hierbei wird α negativ und zwar unter der Voraussetzung, daß die Bedingungen, bei welchen die Superkontraktion erfolgt, insbesondere Temperatur und Medium, beibehalten werden. Ein Umschlagen des AK. findet auch durch Behandlung von Keratinhaaren mit Natronlauge bei Zimmertemperatur statt.

4. Keratinhaare kommen in folgenden Zustandsformen vor, zwischen denen keine scharfe Grenze besteht:

a) Normaler Festkörper mit positivem AK. und hohem E-Modul
b) Partiell verflüssigter Festkörper mit negativem AK. und stark herabgesetztem E-Modul.

Schrifttum

[1]) 30. Mitteilung über Struktur und Reaktionsfähigkeit der Keratinfasern. 29. Mittlg. vgl. E. Elöd und H. Zahn l. c. 24.

[2]) E. Wöhlisch, Naturw. **28**, 305 (1940); Kolloid-Z. **89**, 239 (1939).

[3]) W. Kuhn, Angew. Chem. **49**, 858 (1936); **51**, 640 (1938); **52**, 289 (1939).

[4]) K. H. Meyer, G. v. Susich und E. Valkó, Kolloid-Z. **59**, 208 (1932).

[5]) W. B. Wiegand und J. W. Synder, Trans. Inst., Rubber Ind. **10**, 234 (1934).

[6]) E. Wöhlisch, J. pr. Chem. N. F. **160**, 217 (1942).

[7]) K. H. Meyer, Die hochpolymeren Verbindungen, S. 430. (Leipzig 1940).

[8]) H. Mark, Österr. Chemiker-Ztg. **48**, 147 (1947).

[9]) E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn, Kolloid-Z. **93**, 50 (1940).

[10]) H. B. Bull und M. Gutmann, J. Amer.-chem. Soc. **66**, 1253 (1944).

[11]) W. T. Astbury und F. O. Bell, Nature **147**, 696 (1941).

[12]) H. Zahn, Dissertation (Karlsruhe 1940).

[13]) M. L. Huggins, Ann. Rev. Biochem. **9**, 27 (1942).

[14]) E. Schiebold, Kolloid-Z. **96**, 296 (1941).

[15]) H. Zahn, Z. Naturforschg. **2 B**, 104 (1947).

[16]) H. J. Woods, Nature **157**, 229 (1946); J. Colloid Science **1**, 407 (1946).

[17]) D. J. Lloyd und M. Garrod, J. Soc. Dyers Courists **1946**.

[18]) H. Zahn, Habilitationsschrift **1947**, unveröffentlicht.

[19]) E. Elöd, Vorträge an der Universität Leeds (England) Juni **1947**.

[20]) K. H. Meyer, l. c. 7, S. 141—47.

[21]) R. S. Stein, S. Krimm und A. V. Tobolsky, Text. Res. J. **19**, 8 (1949).

[22]) S. R. Hoover, E. L. Kokes und R. F. Peterson, Text. Res. J. **18**, 423 (1948).

[23]) E. Wöhlisch, Kolloid-Z. **100**, 151 (1942).

[24]) E. Elöd und H. Zahn, Melliands Textilber. **30**, 17 (1949).

[25]) J. B. Speakman und C. A. Cooper, J. Text. Inst. **27**, 191 (1936).

[26]) W. I. Patterson, W. B. Geiger, L. R. Mizell und M. Harris, J. Res. Nat. Bur. Stand. **27**, 89 (1941).

[27]) E. Elöd und H. Zahn, Textilpraxis **1949**, 27.

[28]) A. Schöberl und P. Rambacher, Klepzigs Textilz. **1939**, 412.

[29]) H. Zahn, Z. Naturforschg. **2 B**, 286 (1947).

Dielektrische Bestimmung der Solvathülle von weichgemachtem Polyvinylchlorid

Von F. Würstlin (Ludwigshafen a. Rh.)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Mai 1949)

Bei der Weichmachung von Polyvinylchlorid und ähnlichen Hochpolymeren mit äußerem Weichmacher stellte sich als eine strukturelle Bedingung für die niedermolekularen Weichmacher heraus, daß diese wenigstens eine polare Gruppe besitzen müssen. Weitaus die meisten Weichmacher enthalten als polare Gruppen Estergruppen, vereinzelt sind auch einige wenige Weichmacher auf Basis von Ketonen, Äthern u. a. entwickelt worden. In zahlreichen Arbeiten der letzten Jahre wurde der Nachweis versucht und erbracht, daß die Weichmachermoleküle vermöge ihrer polaren Gruppen durch zwischenmolekulare Dipolbindungen an die hochmolekulare Substanz gebunden werden. Man spricht so von solvatgebundenem Weichmacher. Über die Menge des in der Solvathülle gebundenen Weichmachers wurden bisher nur Vermutungen geäußert. Eine experimentelle Methode zur Bestimmung des Verhältnisses Vinylchlorid zu solvatgebundenem Weichmacher war bisher nicht bekannt. Im folgenden soll kurz eine solche Methode beschrieben werden.

Die Entwicklung der Methode ging von folgender Überlegung aus. Da alle Weichmacher polare Substanzen sind, haben sie hohe DK-Werte, die beträchtlich über dem jeweiligen optischen Wert der DK ($=n^2$, dem Quadrat des Brechungsexponenten n) liegen. Dies gilt, solange sich die polaren Gruppen im elektrischen Wechselfeld orientieren können. Sobald aber mit sinkender Temperatur die Reibungsbehinderung zunimmt, wird die Orientierungspolarisation mehr und mehr erschwert und die hohen DK-Werte fallen in einer DK-Dispersion in einem gewissen Temperaturbereich stetig ab. Gleichzeitig tritt in diesem Dispersionsgebiet eine starke Absorption auf, die an Hand der Maximalkurve des dielektrischen Verlustfaktors DV verfolgt werden kann. Dies ist allgemein das Verhalten von polaren Flüssigkeiten, die beim Abkühlen nicht kristallisieren sondern glasig erstarren. (Bei Kristallisation findet im Gegensatz hierzu im allgemeinen ein sprungartiger Abfall der DK statt.) Sehr viele Weichmacher sind glasig erstarrende Flüssigkeiten, die so in diesem Temperaturbereich die typischen Kurven einer Orientierungspolarisation aufweisen. Elliot, Jones und Lockhart[1]) benützen diese Eigenschaft als analytischen Nachweis für Weichmacher, da Kurvenform und Lage sehr stark von der chemischen Konstitution der betreffenden Substanz abhängt. Wenn derartige Weichmacher nun aber durch zwischenmolekulare Dipolbindungen an die hochmolekulare Substanz gebunden sind, ist mit großer Wahrscheinlichkeit eine Änderung des dielektrischen Verhaltens zu erwarten. Der solvatgebundene Weichmacher dürfte nicht mehr die Eigenschaften des freien flüssigen Weichmachers besitzen, ähnlich wie ja auch Kristallwasser nicht mehr die Eigenschaften des freien Wassers aufweist.

Entsprechend dieser Überlegung sind in Abb. 1 für einige Polyvinylchlorid-Weichmassen mit stufenweise verändertem Trikresylphosphat-Gehalt die Kurven des dielektrischen Verlustfaktors DV über der Temperatur aufgezeichnet. Die einzelnen Meßpunkte, deren Genauigkeit etwa $\pm$ 1 bis 2° C beträgt, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die linke stark ausgezogene Kurve 0/100 ist die des reinen Weichmachers mit einem Maximalwert des DV bei —5° C. Die äußerste rechte Kurve mit dem DV-Maximum bei 128° C ist die der Masse Polyvinylchlorid/Trikresylphosphat 70/30. Diese Masse wurde als ungelatinierte Paste durch gleichmäßiges Verteilen des Polyvinylchlorids im Weichmacher auf einer Farbreibmühle hergestellt. Die Gelatinierung der Paste wurde dann im Meßkondensator ausgeführt und anschließend daran die elektrischen Werte bestimmt. Aus der ungelatinierten Paste wurden alle andern Massen durch sorgfältiges Zumischen von Weichmacher hergestellt und ihre Gelatinierung wieder im Meßkondensator durchgeführt. Außer diesen in Abb. 1 aufgezeichneten Kurven wurden noch einige weitere Kurven bestimmt, die ebenfalls aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Abb. 1 erscheinen, dagegen in Abbildung 2 verwertet sind.

Verfolgt man nun die Meßergebnisse in Richtung zunehmenden Weichmachergehalts,

[1]) M. A. Elliot, A. R. Jones und L. B. Lockhart, Analyt. Chem. **19**, 10 (1947).

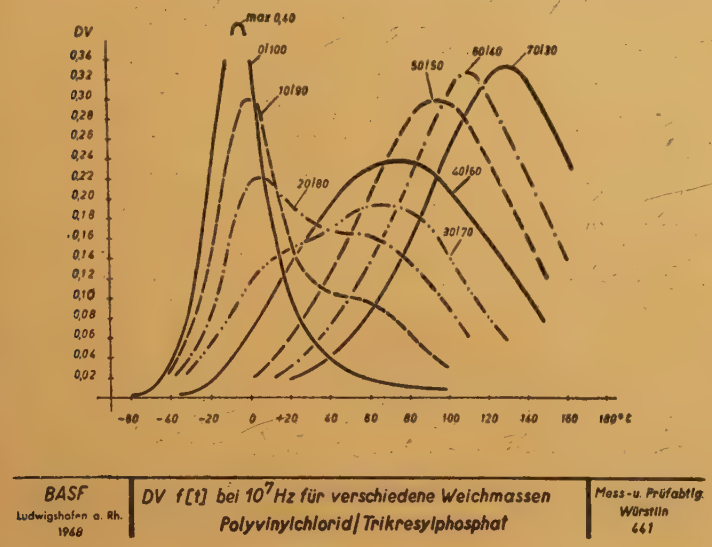


Abb. 1 Dielektrischer Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur bei 10^7 Hz für verschiedene Weichmassen Polyvinylchlorid/Trikresylphosphat.

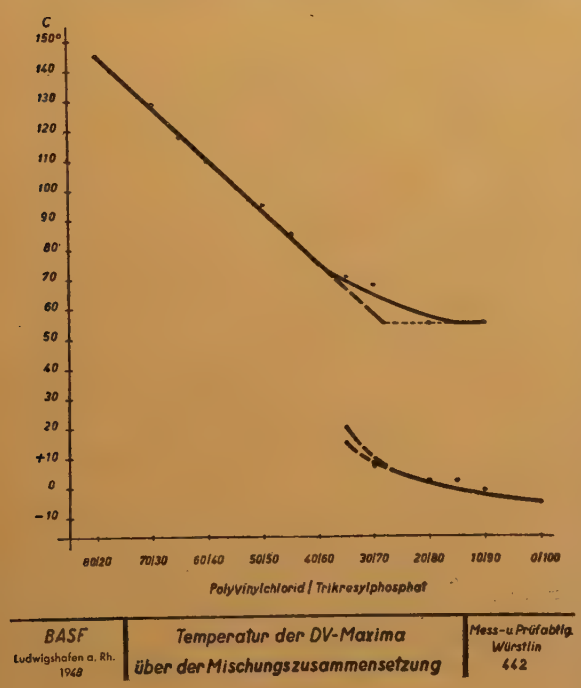


Abb. 2 Temperatur der DV-Maxima aus Abb. 1 über dem Gewichtsverhältnis Polyvinylchlorid/Trikresylphosphat.

so stellt man zuerst lediglich eine Verschiebung der Maximalkurven nach niedrigeren Temperaturen fest, wie sie in früheren Arbeiten schon häufig bestimmt wurde[2]). Von einem gewissen Mindestgehalt an Weichmacher ab (Masse 35/65, die in Abb. 1 nicht enthalten ist) zeigt sich zusätzlich zur Verschiebung noch eine Veränderung der Kurvenform. Die in Abb. 1 erstmals bei 30/70 auftretende linksseitige Verbreiterung läßt nach Entzerrung der Kurven jeweils ein zweites bei tieferer Temperatur liegendes DV-Maximum erkennen, das mit weiter zunehmendem Weichmachergehalt immer deutlicher wird, während das höherliegende DV-Maximum mit abnehmendem Polyvinylchlorid-Gehalt immer undeutlicher wird. Trägt man die Temperaturen der DV-Maxima über der Mischungszusammensetzung auf, so erhält man die Abb. 2, in der sich zwei Kurven abzeichnen, die dem weichgemachten Polyvinylchlorid und dem freien, nicht solvatisierten Weichmacher zuzuordnen sind.

Bei genauerer Betrachtung der Kurve des weichgemachten Polyvinylchlorids stellt man fest, daß diese bei hohen Polyvinylchlorid-Anteilen linear verläuft, wie dies auch in andern Arbeiten festgestellt wurde[2]) [3]). Eine Abweichung vom geradlinigen Verlauf tritt zum ersten Mal dann auf, wenn in den DV-Kurven das erste Anzeichen einer linksseitigen Verbreiterung zu sehen ist. Dies berechtigt zu folgender Auslegung: Die Abweichung von der Geraden bei hohen Weichmacher-Gehalten kommt in der Darstellung dadurch zustande, daß auf der Abszisse der Gesamtgehalt an Weichmacher aufgetragen ist, der im linearen Kurvenbereich noch mit dem Gehalt an solvatisiertem Weichmacher übereinstimmt. In dem gekrümmten Kurvenbereich nimmt aber der Gehalt an freiem, nicht solvatisiertem Weichmacher ständig zu, wie aus den DV-Kurven der Abb. 1 zu sehen ist. Es wird deshalb die Annahme gemacht, daß unter Zugrundelegung lediglich des solvatisierten Weichmachers auch die Massen 35/65, 30/70 usw. auf der Geraden liegen müßten. Der bei $+55 \pm 5^0$ C liegende Endwert des mit Trikresylphosphat weichgemachten Polyvinylchlorids, der sich offensichtlich bei weiterer Weichmacherzugabe nicht mehr ändert, wird waagrecht bis auf die verlängerte Gerade verschoben und man

[2]) R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. **63**, 378 (1941); J. M. Davies, R. F. Miller und W. F. Busse, J. Amer. chem. Soc. **63**, 361 (1941); F. Würstlin, Kolloid.-Z. **105**, 9 (1943).
[3]) R. F. Boyer und R. S. Spencer, J. Polymer. Sci. **2**, 157 (1947).

erhält damit eine maximal weichgemachte Masse Polyvinylchlorid/solvatisiertes Trikresylphosphat 28/72. In der gewichtsmäßig angesetzten Masse 10/90 sind demnach

10 Teile Polyvinylchlorid
ca 26 Teile solvatisiertes Trikresylphosphat
ca 64 Teile freies Trikresylphosphat.

Im fertig solvatisierten Polyvinylchlorid kommen so, molar gerechnet, auf ein Trikresylphosphat-Molekül 2,3 Vinylchlorid-Gruppen. Berücksichtigt man die Ungenauigkeit des mit $+55 \pm 5^0$C bestimmten Endwertes der oberen Kurve, so erhält man für das molare Verhältnis 2,3 eine Genauigkeit von ca. 20%.

Eine rohe Kontrolle dieses Zahlenwertes ist möglich durch einen Vergleich der DV-Maximalwerte für den reinen Weichmacher und die weichgemachte Masse 10/90, wobei zu berücksichtigen ist, daß aus verschiedenen Gründen auf diese Weise nur eine Abschätzung des Zahlenwertes gelingt. Nimmt man an, daß die Höhe des DV-Maximums durch den prozentualen Anteil an freiem Weichmacher bedingt und diesem proportional ist, so läßt sich aus den beiden entsprechenden Zahlen ein molares Verhältnis Polyvinylchlorid/solvatisierter Weichmacher von ca. 2,7 ausrechnen.

Zusammenfassung

An weichgemachtem Polyvinylchlorid wird kurz eine Meßmethode beschrieben, die eine Unterscheidung erlaubt zwischen solvatisiertem und freiem Weichmacher. An einer Reihe mit zunehmendem Weichmachergehalt wird der dielektrische Verlustfaktor DV in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Frequenz (10^7 Hz) gemessen. Mit Hilfe dieser Kurven läßt sich der Anteil an solvatisiertem und freiem Weichmacher bestimmen und damit das molare Verhältnis Polyvinylchlorid/solvatisierter Weichmacher im maximal solvatisiertem Polyvinylchlorid bestimmen.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Zur Thixotropie von Bentonitsuspensionen

Von H. Braune und I. Richter

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 28. März 1949)

1. Einleitung

Das als Thixotropie bezeichnete Verhalten vieler Suspensionen beruht, wie man sich auch im einzelnen den Versteifungsmechanismus vorstellen mag, auf einer Tendenz zur Ausbildung einer Struktur, wodurch bewirkt wird, daß die Suspension beim Stehen die Eigenschaften eines Gels annimmt, während durch Rühren der flüssige Zustand wieder hergestellt wird. Wie F. L. Usher[1]) ultramikroskopisch beobachtet hat, können Sole unter Ausbildung von Ketten oder offenen Netzstrukturen in den Gelzustand übergehen. Auch W. Kuhn[2]) ist der Ansicht, daß es sich bei der Thixotropie um eine Aggregation der Teilchen zu Ketten, die vernetzen können, handelt. U. Hofmann und A. Hausdorf[3]) haben im speziellen Fall der plättchenförmigen Bentonitpartikeln die Vorstellung einer Kartenhausstruktur.

Als Maß der Thixotropie wurde von H. Freundlich[4]) diejenige Zeit benutzt, die nach Schütteln der in einem Röhrchen befindlichen Flüssigkeit benötigt wird, damit beim Umkehren kein Ausfließen mehr stattfindet. H. G. F. Winkler[5]) und W. v. Engelhardt[6]) verwenden als Maß das Verhältnis des Volums des Dispergierungsmittels zum Volum des suspendierten Stoffes, wenn die Suspension eine solche Zusammensetzung hat, daß nach einer Ruhezeit von einer Minute kein Ausfließen mehr stattfindet. Abgesehen davon, daß bei beiden Methoden das Verhalten stark von den äußeren Bedingungen (wie z. B. Rohrweite) abhängt, unterliegen sie dem prinzipiellen Einwand, daß dabei nur ein Punkt der Erstarrungszeitkurve gemessen wird. Da die Geschwindigkeit der Verfestigung in weiten Grenzen variieren kann, sind die aus solchen Messungen gezogenen Folgerungen daher erheblichen Bedenken ausgesetzt[7]).

Auch die von Hofmann und Hausdorf[3]) benutzte Methode der Bestimmung des Sedimentvolumens, die von diesen Autoren in einer Arbeit über Bentonitsuspensionen ver-

[1]) F. L. Usher, Proc. Roy. Soc. A **125**, 143 (1929).
[2]) W. Kuhn, Z. physik. Chem. A **161**, 1 (1932).
[3]) U. Hofmann u. A. Hausdorf, Kolloid-Z. **110**, 1 (1945).
[4]) H. Freundlich, Kapillarchemie **II**, S. 618 (1932).
[5]) H. G. F. Winkler, Kolloid-Beih. **48**, 341 (1938).
[6]) W. v. Engelhardt, Kolloid-Z. **102**, 217 (1943).
[7]) Vgl. die folgende Arbeit von S. Peter.

wendet wurde, erscheint zur Charakterisierung der thixotropen Eigenschaften wenig geeignet, da der zugrunde liegende Vorgang offenbar recht komplexer Natur ist. In der Hauptsache dürfte es sich um eine Art synäretischer Wasserabscheidung des in den ersten Stadien gebildeten Gels unter dem Einfluß der Gravitation handeln. Hierfür spricht die scharfe obere Grenze des „sedimentierenden" Bentonits, die beweist, daß zwischen den Teilchen zusammenhaltende Kräfte wirksam sind.

Das Gel ist dadurch charakterisiert, daß es sich bei geringer mechanischer Beanspruchung wie ein fester Körper verhält, also Formelastizität zeigt. Erst oberhalb einer Elastizitätsgrenze (Fließgrenze, yield value) tritt Fließen ein. Da aber die Ausbildung der Struktur ein Zeit erfordernder Vorgang ist, so hängt die Höhe dieser Fließgrenze A von der Dauer der Ruhezeit nach dem Durchrühren ab. Sie nimmt mit wachsender Ruhezeit zu, um schließlich einem Endwert A_∞ zuzustreben. Daher ergibt sich als rationelle Methode zur experimentellen Charakterisierung der Thixotropie die Messung der Fließgrenze und ihrer Abhängigkeit von den Bedingungen. Auf die Bedeutung der Untersuchung der Fließgrenze thixotroper Systeme hat besonders McMillen[8]) hingewiesen. Auch G. Keppeler und H. Schmidt[9]) haben in ihrer Arbeit „Über die Verflüssigung und zeitliche Versteifung von Tonschlickern" Fließgrenzen zur Kennzeichnung des thixotropen Verhaltens verwendet.

Das Fließverhalten thixotroper Suspensionen zeigt im Vergleich mit normalen „Newtonschen" Flüssigkeiten charakteristische Eigentümlichkeiten. Bei stationärem Fließen besteht ein dynamisches Gleichgewicht, da der Tendenz zur Ausbildung der Struktur die strukturzerstörende Wirkung der Schergeschwindigkeit entgegenwirkt. Bei großer Schergeschwindigkeit wird die Struktur fast völlig zerstört sein. Die Suspension verhält sich nahezu wie eine normale (Newtonsche) Flüssigkeit. Bei Verringerung der Schergeschwindigkeit verschiebt sich das Gleichgewicht mehr und mehr nach der Seite der Aggregation, und damit nimmt der scheinbare Viskositätskoeffizient η (definiert als $\frac{\tau}{\sigma}$, τ = Schubspannung, σ = Schergeschwindigkeit) zu. Wenn τ als Funktion von σ aufgetragen wird, erhält man daher nicht, wie bei den Newtonschen Flüssigkeiten eine Gerade, sondern eine Kurve von etwa der Form der Abb. 1. Dabei ist zu beachten, daß man die Punkte der stationären Fließkurve bis weit unterhalb des Anlaßwertes beobachten kann, wenn man, vom durchgerührten Zustand ausgehend, die Messungen ausführt, ohne dazwischen eine Ruheperiode einzuschalten, also bis zu Werten der Schubspannung, die unterhalb der Fließgrenze A bzw. A_∞ liegen. Die Kurve der Abb. 1 läßt sich im mittleren Teil (etwa von B bis C) wiedergeben durch

$$\tau = \Theta + \eta_0 \sigma \quad \text{oder} \quad \frac{\tau}{\sigma} = \eta_0 + \frac{\Theta}{\sigma}$$

Der Wert von Θ, die sogenannte Binghamsche Fließgrenze[10]) der stationären Fließkurve, hat nach dem Gesagten nichts zu tun mit der Fließgrenze A des Gels. In der Literatur wird dieser Unterschied im allgemeinen nicht beachtet. Auch in den im übrigen klaren Ausführungen McMillens[11]) ist er offenbar übersehen.

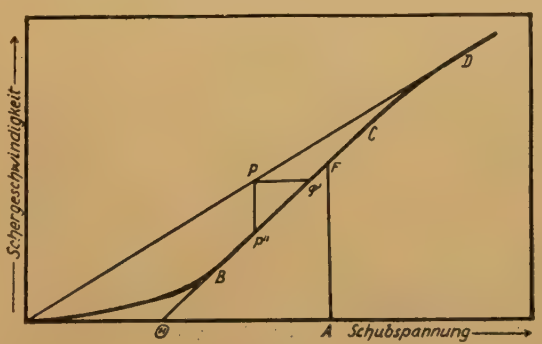


Abb. 1

Von Wichtigkeit ist ferner die Tatsache, daß bei Änderung der Schergeschwindigkeit der stationäre Wert der zugehörigen Schubspannung (oder bei Änderung der Schubspannung der stationäre Wert der Schergeschwindigkeit) sich erst nach längerer Zeit einstellt, weil die Erreichung des dynamischen Gleichgewichts zwischen Aufbau und Abbau der Struktur Zeit erfordert. So wird man, ausgehend vom Zustand völliger Durchrührung (D in Abb. 1) bei sofortiger Messung nach Herabsetzung der Schergeschwindigkeit Punkte der dünn ausgezogenen Linie OD (Newtonsches Fließen) z. B. den Punkt P erhalten. Bei Aufrechterhaltung der Schergeschwindigkeit wird dann die Schubspan-

[8]) E. McMillen, J. Rheol. **3**, 75, 163, 179 (1932).
[9]) G. Keppeler u. H. Schmidt, Sprechsaal Keramik, Glas, Email **170**, 221 (1937).
[10]) E. C. Bingham, Bur. Standards Sci. Papers 278, 309 (1916).
[11]) loc. cit.

nung allmählich auf den zu Punkt P' gehörigen Wert der stationären Kurve ansteigen (bzw. bei festgehaltener Schubspannung die Schergeschwindigkeit auf den zu Punkt P'' gehörigen Wert absinken). Wenn man das Gel, das sich bei langem Stehen gebildet hat, einer steigenden mechanischen Beanspruchung unterwirft, so wird bei auch nur geringer Überschreitung der Fließgrenze A das Gel zu fließen beginnen; dadurch tritt Durchrührung ein, und es stellt sich nach einiger Zeit der zu der gegebenen Schubspannung gehörende Wert der Schergeschwindigkeit der stationären Kurve (Punkt F) ein. Derartige Zeiteffekte beim Strömen thixotroper Systeme sind bereits von C. Rossi[12]) sowie H. A. Ambrose und A. G. Loomis[13]) in der Literatur beschrieben worden.

Da die Thixotropie auch in der Gestalt der stationären Fließkurve zum Ausdruck kommt, ist von C. F. Goodeve[14]) sowie C. F. Goodeve und G. W. Whitfield[15]) vorgeschlagen worden, diese zur Charakterisierung der thixotropen Eigenschaften eines Systems zugrunde zu legen. Es scheint jedoch zweckmäßiger zu sein, zunächst das Verhalten der Fließgrenze des Gels zu untersuchen, weil es sich bei dem Aufbau der Gelstruktur um einen nur in einer Richtung verlaufenden Vorgang handelt, beim stationären Fließen dagegen um einen dynamischen Gleichgewichtszustand, der das Resultat zweier entgegenwirkender, verschiedenen Zeitgesetzen folgender Einzelvorgänge ist.

Es wurde daher am Beispiel der Betonitsuspensionen das Verhalten der Fließgrenze untersucht, und zwar wurde ihr zeitliches Anwachsen nach Durchrührung in verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen sowie bei Elektrolytzusatz gemessen.

2. Beschreibung der Versuche

a) Herstellung der Suspensionen

Als Versuchsmaterial diente ein Na-Bentonit, der von der Firma Erbslöh und Co., Geisenheimer Kaolinwerke, freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden war.

Zur Herstellung der Suspensionen wurde folgendermaßen verfahren: etwas mehr als die benötigte Menge Bentonit wurde auf einer Handwaage eingewogen und zunächst mit wenig Wasser benetzt. Danach wurde die Hauptmenge Wasser zugegeben und das Gemisch an einem gut laufenden Rührwerk solange gerührt, bis eine homogene Suspension entstanden war; hierzu genügte eine Rührzeit von etwa einer Stunde. Zur endgültigen Einstellung der gewünschten Konzentration wurden 10 ccm Suspension abpipettiert und im Platintiegel bei 105° zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde ausgewogen und die Hauptmenge der Suspension soweit mit Wasser verdünnt, daß sie die gewünschte Menge Trockensubstanz in 100 ccm Suspension enthielt.

Nach einer Alterungszeit von etwa acht Tagen konnte die Suspension zu Messungen verwendet werden. In der ersten Zeit änderte die Suspension ihre thixotropen Eigenschaften; die gealterte Suspension erreichte einen höheren Versteiferungsgrad als die frisch bereitete. Offenbar hängt der Alterungsprozeß mit langsam verlaufenden Quellungserscheinungen zusammen. Nach etwa acht Tagen ist ein definierter Endzustand erreicht.

b) Ausführung der Messungen

Die Bestimmung der Fließgrenze wurde zunächst mit einem nach McMillen[16]) modifizierten Kämpf-Viskosimeter vorgenommen, indem der Drehkörper durch einen größeren ersetzt wurde. Das das Drehmoment ausübende Gewicht wurde sukzessiv erhöht, während mit einer Spiegelablesung festgestellt wurde, ob eine Drehung zu beobachten war. Das Gewicht, bei dem die erste meßbare Bewegung einsetzte, wurde als Maß der Fließgrenze betrachtet. Nachdem die meisten der im folgenden beschriebenen Resultate mit dieser Anordnung erhalten worden waren[17]), wurden sie mit einer zweiten Anordnung, die wesentlich bequemer arbeitete und exakter reproduzierbarere Werte lieferte, wiederholt. Da beide Anordnungen grundsätzlich gleiche Ergebnisse lieferten, werden im folgenden nur die mit der zweiten erhaltenen Werte mitgeteilt.

Die endgültig verwendete Apparatur ist in der folgenden Arbeit von S. Peter (s. diese) beschrieben. Sie arbeitete in der Weise, daß ein in der Suspension hängendes Glasplättchen einem meßbar gesteigerten Federzug unterworfen wurde, bis das Plättchen sich in Bewegung setzte, was an einem am Auf-

[12]) C. R. Rossi, Kolloid-Z. **97**, 129, 304 (1942).
[13]) H. A. Ambrose u. A. G. Loomis, Physics **4**, 265 (1933).
[14]) C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. **35**, 342 (1939).
[15]) C. F. Goodeve u. G. W. Whitfield, Trans. Faraday Soc. **34**, 511 (1939).
[16]) McMillen, loc. cit.
[17]) I. Richter, Diplomarbeit **1945**.

hängedraht angebrachten Zeiger zu beobachten war. Die Werte der Fließgrenzen werden in mg/cm² angegeben. Durch Vorversuche wurde zunächst festgestellt, daß die Ergebnisse von der Weite des benutzten Gefäßes unabhängig waren. In drei Gefäßen, einer Küvette von 3 × 4 cm Querschnitt, sowie Bechergläsern von 78 und 95 mm Durchmesser wurden bei einer 4proz. Bentonitsuspension Endwerte der Fließgrenze von 25·9, 25·8 und 25·9 mg/cm² gefunden.

3. Die Thixotropie von Bentonitsuspensionen in reinem Wasser bei konstanter Temperatur von 20° C

a) Beziehung zwischen Endfließgrenze und Bentonitkonzentration

Der Endwert der Versteifbarkeit wurde bei einer Temperatur von 20° C im Konzentrationsbereich von 3—7 g/100 ccm Suspension gemessen. Unterhalb von 3 g/100 ccm sind die Versteifungsgrade so gering, daß die benutzte Meßspirale nicht mehr empfindlich genug war. Qualitativ war eine merkliche Thixotropie noch bei etwa 1 g/100 ccm festzustellen. Oberhalb 7 g/100 ccm waren die auftretenden Versteifungen so groß, daß die Elastizitätsgrenze der Meßspirale überschritten wurde. Die gemessenen Endwerte der Fließgrenze sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Bentonit Konzentration g/100 ccm	$A_{\infty\,beob}$ mg/cm²	$A_{\infty\,ber}$ mg/cm²
3,0	14,9	14,9
4,0	25,9	26,1
5,0	39,0	40,8
6,0	59,1	58,7
7,0	80,4	80,0

Abb. 2, in der die Konzentration als Abszisse, die Endfließgrenze als Ordinate aufgetragen ist, zeigt, daß der Anstieg von A_∞ einem Exponentialgesetz folgt. Bei Auftragung von log A_∞ gegen log C (Abb. 3) erhält man eine Gerade. Die Ergebnisse lassen sich daher im untersuchten Konzentrationsbereich darstellen durch:

$$\log A_\infty = \log b + a \cdot \log C \text{ oder}$$
$$A_\infty = b \cdot C^a$$

für a und b ergeben sich die Werte: a = 2,0; b = 1,63. In Tabelle 1 sind in der letzten Spalte, die hiermit berechneten Werte von A_∞ den beobachteten gegenübergestellt.

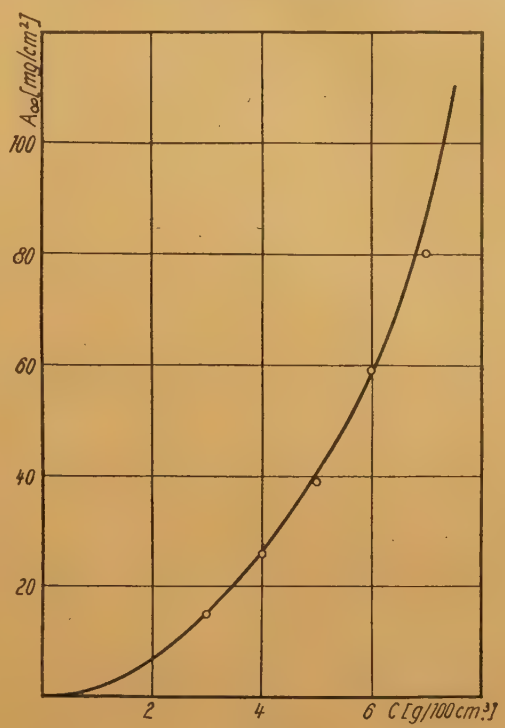


Abb. 2

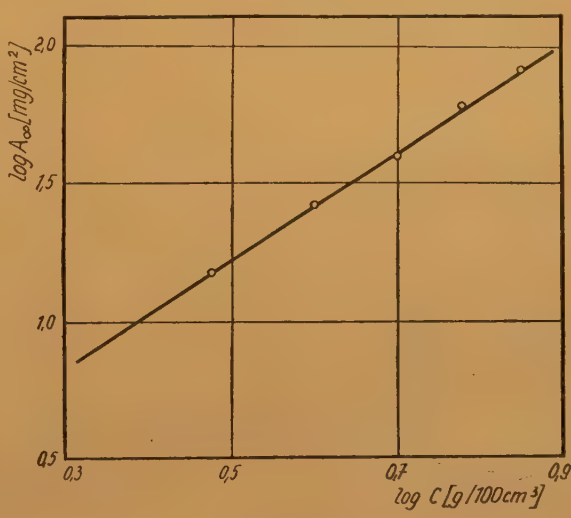


Abb. 3

In diesem Zusammenhang wurde geprüft, wie weit solche Fließgrenzenbestimmungen von der Natur des Tauchkörpers unabhängig sind, indem das Glasplättchen durch ein Silberplättchen ersetzt wurde, das in einer weiteren Versuchsreihe noch mit einer Paraffinschicht überzogen war. Die Ergebnisse sind aus Abb. 4 zu ersehen. Es zeigt sich, daß die Absolutwerte etwas von der

Art des Plättchens abhängen; die Konzentrationsabhängigkeit ist jedoch in allen drei Fällen vollkommen die gleiche, so daß durch Fließgrenzenbestimmungen offenbar im wesentlichen die Eigenschaften des thixotropen Materials erfaßt werden. Die Differenz der Absolutwerte dürfte übrigens mindestens teilweise von einem von Fall zu Fall wechselnden Unterschiede zwischen der effektiven und der geometrisch ausgemessenen Größe der Oberfläche herrühren.

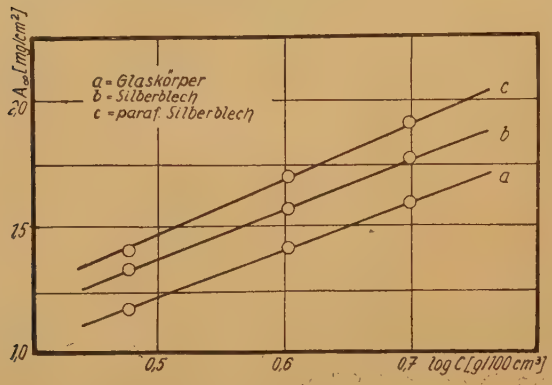


Abb. 4

b) Das Zeitgesetz der thixotropen Versteifung und seine Abhängigkeit von der Bentonitkonzentration

Abb. 5a Glasplättchen. Die Zahlen an den Kurven bedeuten Konzentrationen in mg/100 ccm

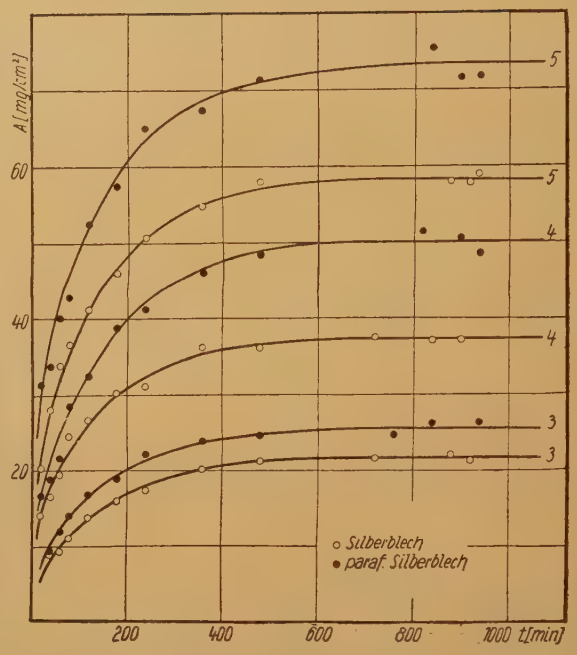


Abb. 5b Silberplättchen. Die Zahlen an den Kurven bedeuten Konzentrationen in g/100 ccm

Der zeitliche Verlauf der Versteifung wurde in der Weise untersucht, daß nach jedesmaliger gründlicher Durchrührung der Suspension nach einer Ruhezeit t die Fließgrenze A_t bestimmt wurde. Es werden Kurven erhalten, die einem Grenzwert A_∞ zustreben. In Abb. 5a sind die mit Glasplättchen, in Abb. 5b die mit Silberplättchen und paraffinierten Silberplättchen erhaltenen Kurven wiedergegeben. Der Verlauf in allen drei Fällen ist durchaus analog, nur liegen die Absolutwerte beim Silberplättchen und beim paraffinierten Silberplättchen jeweils etwas höher.

In Abb. 6, a, b, c ist log $(A_\infty - A_t)$ als Funktion von t aufgetragen. Bis auf einen kleinen Anfangsteil, der sich über die ersten

Anmerkung. Zwei weitere für das Verhalten von thixotropen Gelen maßgebende Größen sind die Elastizität und die Relaxationszeit des Gels bei Schubspannungen, die kleiner als die Fließgrenze A sind. Mit einem an einem Draht hängenden zu Drehschwingungen angeregten Tauchkörper (s. H. Frie, Diplomarbeit 1946) wurden die von dem umgebenden Gel herrührende Direktionskraft sowie das Dämpfungsdekrement bestimmt. Es ergab sich, daß die Direktionskraft D, d. h. der Scherungskoeffizient in ähnlicher Weise und mit etwa gleicher Geschwindigkeitskonstante einem Endwert zustrebt wie A. D_∞ nimmt mit wachsender Konzentration noch erheblich stärker zu als A_∞, in dem Exponentialgesetz ergab sich für a etwa der Wert 6. Das Dekrement λ nimmt parallel dazu bis zu einem Endwert λ_∞ ab. Mit wachsender Bentonitkonzentration nimmt λ_∞ gegen Null hin ab nach einem Gesetz von der Form: $\lambda = b\ e^{-ac}$

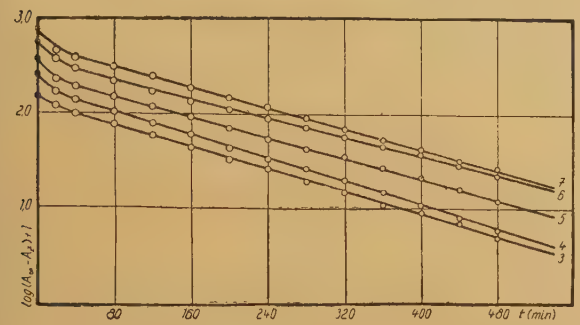


Abb. 6a Glasplättchen. Konzentrationsbereich 3—7 g/100 ccm

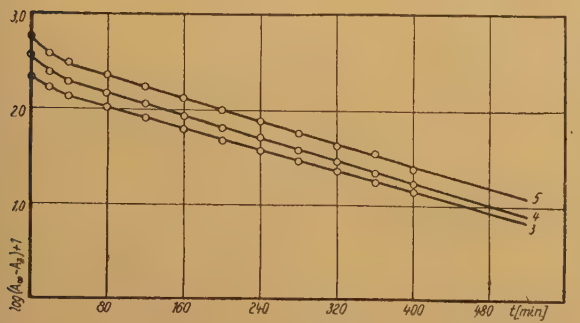


Abb. 6b Silberblech. Konzentrationsbereich 3—5 g/100 ccm

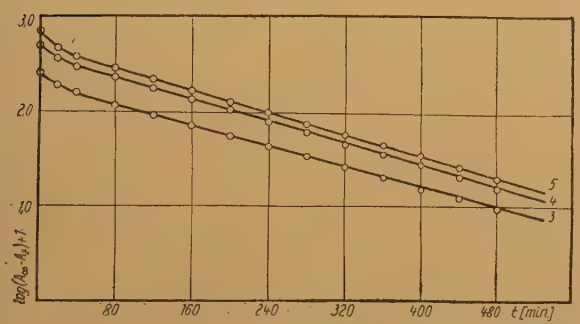


Abb. 6c Paraff. Silberblech. Konzentrationsbereich 3—5 g/100 ccm

30 bis 40 Minuten erstreckt, resultieren gerade Linien, d. h. während des Hauptteils der Reaktion verläuft die Versteifung nach dem Schema einer Reaktion 1. Ordnung. Im Anfangsteil sinkt der nach der monomolekularen Gleichung berechnete k-Wert ab, um dann während des Hauptteils konstant zu bleiben. Da wegen des raschen Anstiegs der A-Werte im Beginn der Verfestigung die Meßgenauigkeit gering ist, lassen sich über den genauen Verlauf während des Anfangsstadiums keine näheren Angaben machen.

Die Parallelität der Geraden zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante k sich nicht mit der Bentonitkonzentration ändert. Als Mittelwert wird $0{,}4343 \cdot k_{20}$ zu $0{,}29 \cdot 10^{-2}$ min^{-1} gefunden, unabhängig von der Natur des eintauchenden Plättchens; sämtliche Geschwindigkeitskonstanten in dieser Arbeit sind mit Briggschen Logarithmen berechnet.

Mit A_∞ und k sind zwei Größen gegeben, die eine gute Charakterisierung der Thixotropie ermöglichen.

Nach Beobachtung im Ultramikroskop von E. A. Hauser[18]) kommt bei der thixotropen Verfestigung von Bentonitsuspensionen die Brownsche Bewegung zum Stillstand, nach E. A. Hauser und C. E. Reed[19]) treten die Teilchen bei der Gelbildung zunächst zu Haufen, aus denen sich dann die eigentliche Gelstruktur bildet, zusammen. Ähnlich stellten U. Hofmann und A. Hausdorf[20]) bei ultramikroskopischer Beobachtung von Lithiumbentonit-Suspensionen fest, daß die zunächst in lebhafter Bewegung befindlichen Teilchen schon nach etwa 10 Minuten größtenteils zur Ruhe gekommen waren. Im Falle von Goethitsolen hört die Brownsche Bewegung nach etwa 30 Minuten auf, wie W. Heller und G. Quimfe[21]) mitteilen. Diese Zeiten sind von etwa der gleichen Größe wie die von uns beobachtete Anfangsperiode der Verfestigung, während deren die Reaktionsgeschwindigkeit mindestens einen Anteil von höherer Ordnung enthält. Der im Hauptteil maßgebende Vorgang 1. Ordnung dürfte vielleicht in der allmählichen Verfestigung der zunächst entstehenden lockeren Gerüststruktur infolge langsamer Annäherung der Bentonitteilchen unter Verdrängung von Wasser bestehen.

4. Die Thixotropie von elektrolythaltigen Bentonitsuspensionen bei 20,0° C

a) Beziehung zwischen der Endfließgrenze und der Elektrolytkonzentration

Die Konzentration der Suspension wurde so eingestellt, daß sie nach Zugabe von 10 ccm Elektrolytlösung zu 90 ccm Suspension gerade 3 g Bentonit in 100 ccm enthielt. Da der Bentonit in wässriger Lösung negativ aufgeladen ist, war zu erwarten, daß in erster Linie die Kationen das thixotrope Verhalten beeinflussen. Zur Untersuchung gelangten folgende Elektrolyte:

---

[18]) E. A. Hauser, Kolloid-Z. **48**, 57 (1929).
[19]) E. A. Hauser u. C. E. Reed, J. physic. Chem. **41**, 911 (1937).
[20]) U. Hofmann u. A. Hausdorf, loc. cit.
[21]) W. Heller u. G. Quimfe, C. R. hebd. Séances Acad. Sci **205**, 1152 (1938).

1. LiCl, NaCl, KCl, NH_4Cl
2. KF, KCl, KBr, KJ
3. $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$
4. NaOH, KOH
5. HCl

In Abb. 7a, b sind die A_∞-Werte als Funktion der Elektrolytkonzentration (Milliäquivalente/Liter) zusammengestellt. In allen Fällen erfolgt bei geringen Zusätzen ein starkes Ansteigen der A_∞-Werte; sie durchlaufen ein Maximum, um danach wieder stark abzufallen, teilweise sogar unter den Ausgangswert. Deutlich ordnen sich die Elektrolyte in zwei Gruppen, in die der

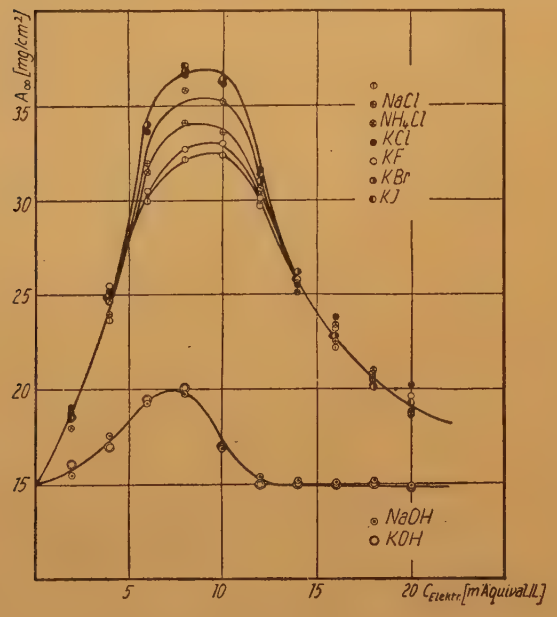


Abb. 7a

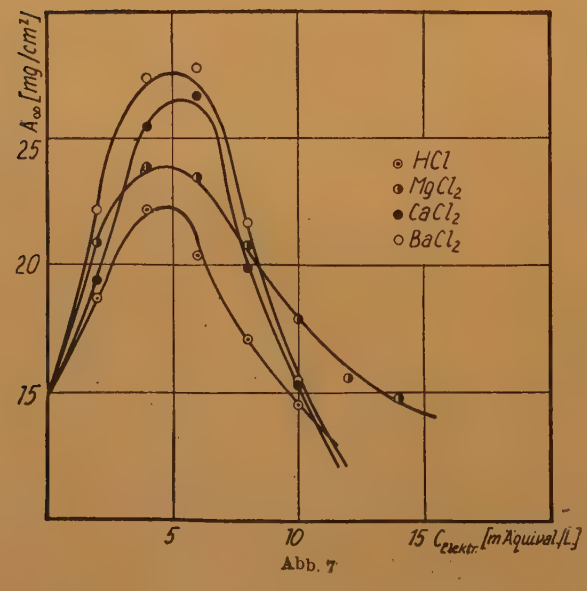


Abb. 7

Verbindungen mit einwertigem Kation und die der mit zweiwertigem, in welche letztere sich auch HCl einfügt. Das Maximum der ersten Gruppe liegt höher und nach höheren Konzentrationen verschoben als bei der zweiten. Innerhalb der beiden Gruppen gelten für die Höhe des Maximums die lyotropen Reihen:

$$Li^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+$$
$$\text{und } Mg^{++} < Ca^{++} < Ba^{++}$$

Es ergibt sich somit die gleiche Reihenfolge, die G. Wiegner[22]) für die Stabilität von Tonsuspensionen gefunden hat. Nach seinen Beobachtungen werden Li-Ionen am schwächsten, K-Ionen am stärksten festgehalten.

Der Einfluß der Elektrolytzusätze läßt sich vielleicht in folgender Weise verstehen. Die Größe von A_∞ hängt von der Festigkeit ab, mit der die Bentonitteilchen aneinander haften. Den anziehenden van der Waalsschen Kräften wirkt die elektrostatische Abstoßung der negativ geladenen Teilchen entgegen; Verminderung der Aufladung wird also die Haftfestigkeit erhöhen. Bei wachsendem Zusatz eines Elektrolyten werden zunächst die Kationen bevorzugt adsorbiert und dadurch die Aufladung herabgesetzt, die Festigkeit erhöht; bei größerer Elektrolytkonzentration werden zunehmend auch die Anionen adsorbiert, so daß nach Durchlaufen eines Maximums die Festigkeit wieder sinkt. Hiermit stimmt überein, daß das Maximum bei NaOH und KOH besonders tief liegt; bekanntlich werden OH^--Ionen von Tonmineralien besonders stark adsorbiert[23]). Auch daß die H^+-Ionen in ihrer Wirkung den Erdalkaliionen ähneln, läßt sich so verstehen, denn es ist bekannt, daß in äquivalenten Lösungen die entladende Wirkung der H^+-Ionen etwa ebenso stark wie die der zweiwertigen Ionen ist[24]). Vermutlich werden jedoch auch Ionenaustauschreaktionen für das Verhalten von Einfluß sein.

b) Einfluß der Elektrolyte auf die Stabilität der Bentonitsuspensionen

Elektrolyte üben nicht nur einen Einfluß auf den Versteifungsgrad aus, sondern sie beeinflussen auch die Stabilität des Gels. Mit steigendem Elektrolytgehalt scheiden die

[22]) G. Wiegner, Erg. Bd. Kolloid-Z. 36, 341 (1925), Zsigmondy-Festschrift.
[23]) H. Freundlich, Kapillarchemie I, 371 (Leipzig 1932).
[24]) J. K. Neubert, Kolloid-Beih. 4, 261 (1913), A. Fodor u. B. Schoenfeld, Kolloid-Beih. 19, 1 (1924).

Gele in immer kürzer werdender Zeit synäretisch Wasser ab, und zwar nimmt sowohl die Geschwindigkeit dieser Wasserabscheidung wie die insgesamt abgeschiedene Menge zu. Während bei einer Alkalisalzkonzentration unter 10 Millimolen im Liter die Gele 15 Stunden und länger stabil bleiben, erfolgt bei 18 Millimol die Wasserabscheidung bereits nach 1 Stunde, und bei 30 Millimolen praktisch sofort. Die Wasserabscheidung nähert sich nach einiger Zeit einem Endwert. Das Gel verliert dabei nicht seine thixotropen Eigenschaften. Selbst bei Elektrolytzusätzen in einer Konzentration von 1 Mol im Liter ist es nicht gelungen, die Suspensionen zur Koagulation zu bringen. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich der hier untersuchte Na-Bentonit von H-Bentonit, der koaguliert werden kann[25]).

c) Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Elektrolytkonzentration.

Auch bei Elektrolytzusatz entspricht die zeitliche Zunahme der Fließgrenze bis auf einen kleinen Anfangsteil dem Schema einer Reaktion 1. Ordnung. Die Versuche sind in Abb. 8 wiedergegeben. Die Geschwindigkeitskonstante k nimmt mit wachsender Elektrolytkonzentration anfangs langsam, dann

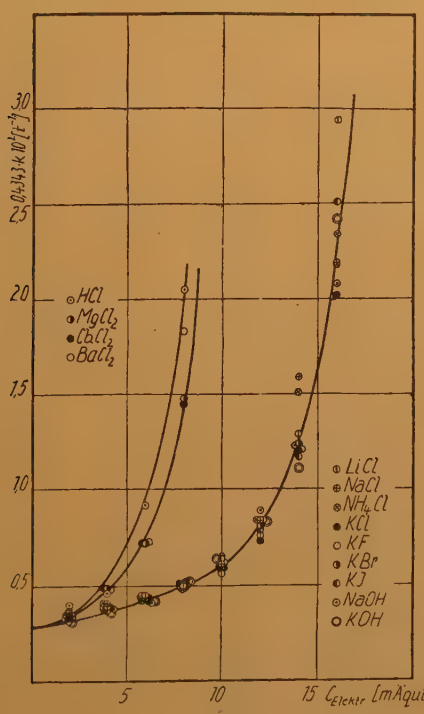


Abb. 8

immer stärker zu und erreicht z. B. bei 16 Millimolen Alkalichlorid im Liter das 10-fache des Anfangswertes. Ausdehnung der Versuche auf noch höhere Konzentrationen wird durch die dann zu rasch einsetzende synäretische Wasserabscheidung verhindert, da dadurch eine sichere Bestimmung von A_∞ unmöglich wird.

Deutlich tritt auch hier wieder die viel stärkere Wirkung der Verbindungen zweiwertiger Kationen und der HCl im Vergleich mit Alkalichloriden und -hydriden hervor. Wenn man die reziproken Werte der aus diesen Kurven entnommenen Geschwindigkeitskonstanten gegen die Elektrolytkonzentration aufträgt, so erhält man gerade Linien (siehe Abb. 9), d. h. in dem untersuchten Kon-

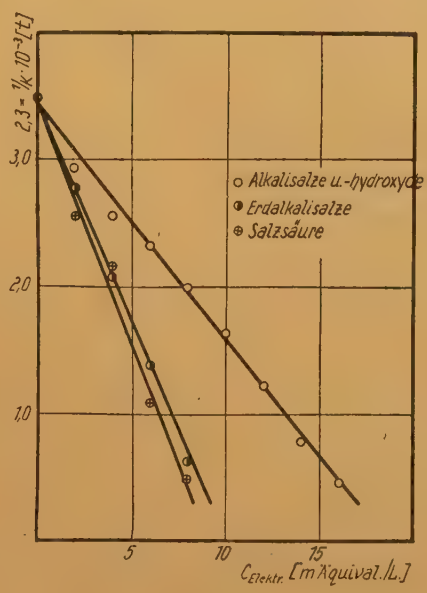


Abb. 9

zentrationsintervall folgen die Konstanten Gleichungen von der Form

$$k = \frac{1}{a - bc}$$

Würde diese Beziehung auch noch außerhalb des untersuchten Bereichs gelten, so würde folgen, daß k bei einer bestimmten, vom Typ des Elektrolyten abhängigen Konzentration unendlich groß werden würde. Reagenzglasversuche zeigen, daß bei diesen Konzentrationen die Versteifungsgeschwindigkeit jedenfalls sehr groß ist, da die Suspension nach dem Umschütteln praktisch sofort erstarrt. Bei sehr hoher Elektrolytkonzentration (etwa 100 Millimolen pro Liter) scheint die Geschwindigkeitskonstante allerdings wieder kleiner zu werden.

[25]) H. Freundlich, O. Schmidt u. G. Lindau, Kolloid-Beih. **36**, 43 (1932).

Bemerkenswert ist, daß bei kleineren Konzentrationen ein Parallelismus zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der nach längerem Stehen synäretisch abgeschiedenen Wassermenge besteht.

Ein anderer Vorgang, dessen Geschwindigkeitskonstante durch Elektrolytzusatz ebenfalls um 1 bis 1,5 Zehnerpotenzen zunimmt, ist die Erscheinung der langsamen Koagulation kolloider Lösungen[26]).

5. Einfluß der Temperatur auf die Thixotropie

Den Einfluß der Temperatur auf A_∞ zeigt Tabelle 2.

Die Versuche beziehen sich auf eine Suspension mit 3 g Bentonit in 100 ccm. Als Elektrolyt diente KCl.

Tabelle 2

Millimol KCl im Liter	A_∞		
	20,0°	30,0°	40,0°
0	14,9	15,6	15,8
2	19,1	18,8	19,5
4	25,2	25,9	25,6
6	33,6	33,8	33,6
8	36,6	33,0	—

Der Endwert der Versteifung wird also von der Temperatur praktisch nicht beeinflußt. Für konzentrierte Kaolinsuspensionen haben M. Wolarowitsch und D. Tolstoi[27]) ebenfalls festgestellt, daß die Fließgrenze von 10° bis 57° unabhängig von der Temperatur ist.

Die Geschwindigkeitskonstante wurde ebenfalls in einer Suspension mit 3 g Bentonit in 100 ccm ohne und mit KCl-Zusatz im Intervall von 20° bis 40° gemessen. Tabelle 3 zeigt die beobachteten k-Werte, wie sie sich aus den ausgeglichenen log $(A_\infty - A_t)$-t-Geraden ergeben.

Tabelle 3

Millimol KCl im Liter	$k \cdot 10^2$		
	20,0°	30,0°	40,0°
0	0,29	0,37	0,50
2	0,33	0,44	0,61
4	0,37	0,53	0,72
6	0,45	0,68	0,96

[26]) M. v. Smoluchowsky, Kolloid-Z. **21**, 98 (1917).

[27]) M. Wolarowitsch u. D. Tolstoi, Kolloid-Z. **73**, 92 (1935).

Die 1/k-Werte zeigen auch bei höheren Temperaturen eine geradlinige Abhängigkeit von der KCl-Konzentration, die Geraden laufen annähernd parallel. (Siehe Abb. 10)

In Abb. 11 ist log k als Funktion von 1/T für die verschiedenen KCl-Konzentrationen dargestellt. Die Kurven verlaufen fast parallel. Dementsprechend liefert die Arrheniussche Gleichung auch in allen Fällen fast den gleichen Wert für die Aktivierungsenergie W.

Tabelle 4

Millimol KCl im Liter	Aktivierungsenergie in kcal
0	5,0
2	5,4
4	5,8
6	6,2

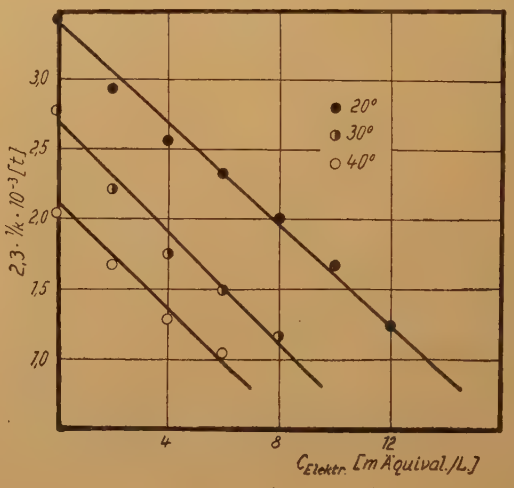


Abb. 10

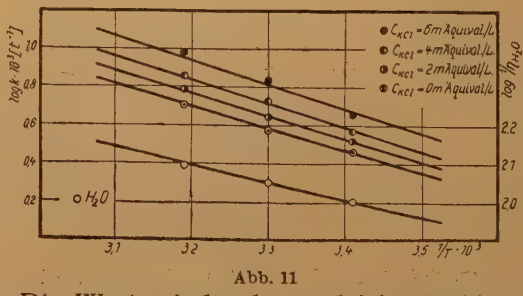


Abb. 11

Die Werte sind nahezu gleich, ein kleiner systematischer Gang scheint allerdings vorhanden zu sein.

In Abb. 11 sind außer den log k-Werten auch die log $1/\eta$-Werte von reinem Wasser gegen 1/T aufgetragen worden. Die log $1/\eta$-Werte ergeben eine Gerade, deren Neigung mit derjenigen der log k-Werte übereinstimmt. Hieraus folgt, daß die k-Werte den

$1/\eta$-Werten proportional sind; der Proportionalitätsfaktor müßte von der Elektrolytkonzentration abhängig sein. Wenn k proportional $1/\eta$ ist, so besteht für ein kleines Temperaturintervall auch eine Proportionalität mit dem Diffusionskoeffizienten.

Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß die Geschwindigkeitskonstante der raschen Koagulation kolloider Lösungen nach der Theorie von M. v. Smoluchowski[28]) proportional T/η, d. h. proportional dem Diffusionskoeffizienten ist. Nach H. Freundlich[29]) sind auch einige Fälle bekannt, in denen in einem kleinen Temperaturintervall zwischen der Geschwindigkeit der langsamen Koagulation und dem Diffusionskoeffizienten eine Proportionalität besteht, während in anderen Fällen die Temperaturabhängigkeit wesentlich davon abweicht.

Zusammenfassung

Die Fließgrenzen A von Bentonitsuspensionen wurden in reinem Wasser und bei Zusatz von Elektrolyten in ihrer Zeitabhängigkeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Es ergab sich:

1. Die Endwerte der Fließgrenze A_∞ lassen sich für verschiedene Bentonitkonzentrationen innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches von 3 bis 7% durch eine Formel: $A_\infty = b \cdot C^a$ wiedergeben.

2. Die Geschwindigkeit der Versteifungsreaktion folgt bis auf einen kleinen Anfangsteil dem Reaktionsschema der 1. Ordnung. Die hiernach berechnete Geschwindigkeitskonstante erweist sich als unabhängig von der Bentonitkonzentration.

3. Mit A_∞ und k sind zwei das thixotrope Verhalten charakterisierende Größen gegeben.

4. Bei Zusatz von Elektrolyten nimmt der A_∞-Wert zunächst zu und durchläuft dann ein Maximum. Nach der Lage des Maximums ordnen sich die untersuchten Elektrolyte in zwei Gruppen: die mit einwertigem Kation einerseits, die mit zweiwertigem Kation oder H'-Ion andererseits.

5. Die k-Werte nehmen bei Elektrolytzusatz stark zu, im Bereich bis 16 Milliäquivalent/Liter um etwa eine Zehnerpotenz. Die zwei erwähnten Gruppen treten auch hier deutlich in Erscheinung.

6. Im Bereich von 20 bis 40° C zeigen sich die A_∞-Werte praktisch temperaturunabhängig; die Geschwindigkeitskonstanten nehmen im gleichen Verhältnis zu wie die Fluidität des Wassers.

[28]) loc. cit.
[29]) H. Freundlich, Kapillarchemie II, 185 (Leipzig 1932).

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Über die Thixotropie von Graphitsuspensionen in Abhängigkeit von der Korngröße und dem Suspensionsmittel

Von S. Peter

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 28. März 1949)

Der Versuch einer Deutung der thixotropen Versteifung kolloider Lösungen und Suspensionen wurde bisher hauptsächlich von zwei verschiedenen Annahmen ausgehend unternommen. So versuchte Freundlich[1]) seine Beobachtungsergebnisse, die an Bentonit- und Fe_2O_3-Suspensionen gemacht wurden, durch die Annahme zu erklären, daß zwischen den suspendierten Partikeln anziehende und abstoßende Kräfte in der Weise wirksam sind, daß in größerem Abstande der Teilchen voneinander eine zweite, flache Potentialmulde resultiert und die Teilchen in einem gleichen mittleren Abstand zur Ruhe kommen. Dagegen vermutet W. Kuhn[2]) auf Grund einer Untersuchung über den Einfluß der Teilchenform auf die Viskosität der Suspension, daß die Thixotropie auf die Bildung kettenförmiger Aggregate zurückzuführen sei. In letzter Zeit gab eine größere experimentelle Arbeit von H. G. Winkler[3]), der Suspensionen verschiede-

[1]) H. Freundlich, Thixotropie (Paris 1935).
[2]) W. Kuhn, Z. physik. Chem. **161**, 1 (1932).
[3]) H. G. Winkler, Kolloid-Beihefte **48**, 341 (1938).

nen Feinheitsgrades untersuchte, den Anlaß zu einer erneuten Diskussion[4]) des Problems.

In den ersten Arbeiten, die sich mit der Thixotropie befassen, wurde die Erstarrungszeit als Maß dieser Eigenschaft benutzt. Später wurde auch die scheinbare Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit zur Charakterisierung thixotroper Suspensionen herangezogen.

Mit einem nach McMillen[5]) modifizierten Kämpf-Viskosimeter verfuhren H. Braune und I. Richter[6]) bei ihren Messungen an Suspensionen von Aktiv-Bentonit in Wasser in folgender Weise. In bestimmten Zeitabständen nach Beendigung einer vollständigen Durchrührung wurde die Schubspannung des Rotationskörpers so lange erhöht, bis Bewegung eintrat. Die so bestimmten Anlaßwerte (Yield Values) wurden in immer größeren Zeitintervallen nach der Durchrührung gemessen, bis ein Anwachsen des Anlaßwertes bei noch größer werdenden Zeitintervallen nicht mehr festzustellen war. Aus den Versuchsdaten wurde die Geschwindigkeitskonstante des Versteifungsvorganges bestimmt, der eine Reaktion erster Ordnung ist. Mit dieser Methode erhält man zur Beschreibung der thixotropen Eigenschaften der untersuchten Substanz zwei Größen: 1. die Endsteifigkeit (Anlaßwert nach der Zeit unendlich nach Beendigung des Rührens), 2. die Geschwindigkeitskonstante. Beide Größen sind voneinander unabhängig. Während frühere Versuche einer Charakterisierung der Thixotropie nur eine der beiden Eigenschaften berücksichtigen, scheint mit der Bestimmung beider Größen eine befriedigendere Beschreibung von thixotropen Gelen möglich.

Von H. G. Winkler wurde als Maß für die Thixotropie das Verhältnis N = Flüssigkeitsvolumen/Substanzvolumen benutzt, bei welchem die thixotrope Suspension in einer Minute so weit erstarrt, daß sie aus einem Reagenzglas nach Umkippen nicht mehr ausfließt. Diese Methodik schien unbefriedigend; deswegen sollten die Messungen an Suspensionen verschiedener Korngrößen mit der erwähnten verbesserten Versuchsmethodik wiederholt werden. Als Versuchsmaterial sollten dabei Suspensionen von Graphit in Wasser verwendet werden. Die Wahl fiel auf Graphit, weil nach Möglichkeit Wechselwirkungen zwischen Substanz und Dispersionsmittel vermieden werden sollten, die zu Ionenaustausch oder starken Quellungen der suspendierten Substanz führen könnten.

Apparatur

Die Handhabung des Kämpf-Viskosimeters bei der Messung von Anlaßwerten ist ziemlich unbequem und zeitraubend. Ein anderer Nachteil ist die relativ große benötigte Flüssigkeitsmenge. In dieser Arbeit wurde deswegen eine Abreißmethode zur Bestimmung der Anlaßwerte benutzt, die der von McMillen[7]) vorgeschlagenen Drehwaagenmethode ähnlich ist.

An ein quadratisches Glasplättchen von 0,1 mm Dicke und ca. 18 mm Kantenlänge (Deckgläschen für Mikroskopie) wurde an der einen Ecke in Richtung der Diagonalen ein Glasstäbchen von 0,1—0,2 mm Durchmesser und einer Länge von 10 cm angeschmolzen. Das Ende des Stäbchens war zu einem Haken umgebogen, der in eine Öse, die an dem Ende einer Spiralfeder angebracht war, einhakte. Zur Messung wurde das Plättchen sofort nach der Rührung so tief in die zu untersuchende Suspension getaucht, daß die obere Spitze etwa 2—3 cm unter der Oberfläche derselben zu liegen kam. Das andere Ende der etwa 10 cm langen Spiralfeder hing an einem Haar, das mit Hilfe einer Rolle von 12 mm Durchmesser und 6 mm Dicke aufgespult werden konnte. Die Hubhöhe betrug maximal 15 cm, ungefähr zwei Umdrehungen der Rolle entsprechend. (Abb. 1) Zur

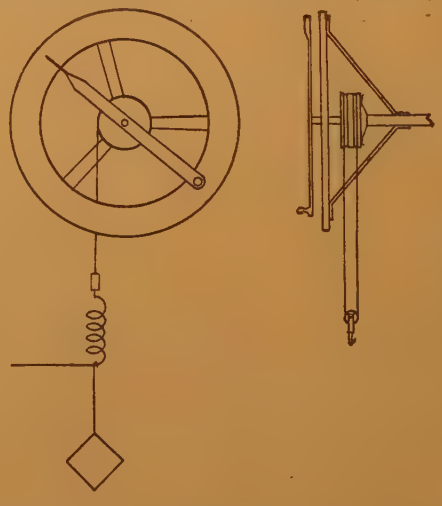


Abb. 1

Vermeidung einer Tordierung der Spiralfeder beim Aufspulen war die Aufhängung bifilar ausgebildet. Die Rolle trug zur Führung der Haarfäden auf ihrem äußeren Mantel zwei 1 mm tiefe ringförmige Rillen. Der mit der Spule auf gleicher Achse sitzende Zeiger von 10 cm Radius lief über eine Kreisskala, die in 70 Teile geteilt war. Die Teilstriche wurden in Milligramm Zugkraft geeicht, dadurch daß man die Feder mit einem Gewicht belastete und danach die Fäden soweit aufspulte,

[4]) W. v. Engelhardt, Kolloid-Z. **102**, 217 (1943).
[5]) McMillen, J. Rheology **3**, 75 (1932).
[6]) H. Braune und I. Richter (s. vorangehende Arbeit).
[7]) McMillen, J. Rheology **3**, 179 (1932).

daß ihr Ende in die Ausgangslage (vor der Belastung) zurückgelangte. Die Ausgangslage konnte durch Projektion des mit einem kleinen fadenförmigen Zeiger versehenen Federendes auf eine Skala sehr bequem reproduzierbar festgelegt werden. Der Auftrieb bei Eintauchen in die Suspension wurde in der Weise berücksichtigt, daß man die Ausgangslage der Feder vor der Messung durch Eintauchen des Plättchens in das Dispersionsmittel bestimmte und zu Beginn einer Messung Plättchen und Feder in die so bestimmte Lage brachte. Der Fehler, der so durch Vernachlässigung der größeren Dichte der Suspension entstand, betrug maximal 0,3% und konnte bei der erzielten Meßgenauigkeit (die Unsicherheit der Messung betrug je nach der Konzentration der Suspension 5 bis 10%) vernachlässigt werden. Spule und Zeiger wurden durch eine Sperrfeder so schwer beweglich gemacht, daß durch die bei den Messungen auftretenden Schubspannungen keine Veränderung in der Lage des Zeigers bewirkt werden konnte. Je nach der Festigkeit der zu messenden Suspension im Gelzustand wurden Federn benutzt, die aus einem Klaviersaitenfederdraht von 0,1 bzw. 0,3 mm Durchmesser hergestellt waren. Die Gefäße mit der zu untersuchenden Substanz standen in einem Wasserbad, das mit Hilfe einer Kühlschlange auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden konnte. Durch die Kühlschlange wurde die Thermostatenflüssigkeit eines Ultrathermostaten nach Höppler gepumpt. Ein besonderer Vorteil dieser Meßvorrichtung gegenüber dem nach McMillen veränderten Kämpfviskosimeter ist der geringe Bedarf an Versuchsmaterial (etwa $^1/_{10}$ der im Kämpfviskosimeter benötigten Menge).

Bei der Messung des Anlaßwertes einer Suspension wurde die Feder durch gleichmäßiges Drehen der Rolle an der äußeren Spitze des Zeigers, der dazu an einer Seite einen kleinen Griff hatte, kontinuierlich gespannt. Dabei wurde das Ende der Feder, an dem das in die Versuchslösung tauchende Glasstäbchen hing, auf eine Skala projeziert und beobachtet. Zunächst wurde das Glasplättchen langsam gehoben (insgesamt etwa 1 mm) unter Beanspruchung der Elastizität des Geles. Bei einer bestimmten Zugspannung trat dann eine plötzliche, starke Erhöhung der Bewegung des Plättchens ein (Überschreitung der Elastizitätsgrenze). Man hält an diesem Punkt mit Weiterdrehen der Spule ein. Das Plättchen bewegt sich unter Einfluß der Federspannung noch eine Weile mit großer Geschwindigkeit weiter. Die bei Eintritt der Fließbewegung herrschende Zugspannung wird als Anlaßwert betrachtet und durch Division der Federspannung durch die Oberfläche des Plättchens in dyn/cm² erhalten; wobei die in der Suspension befindliche Oberfläche des angeschmolzenen Stäbchens als vernachlässigbar klein angesehen wird. Damit ist jedoch noch kein absolutes Maß der Festigkeit gewonnen. Es muß nämlich bemerkt werden, daß die gemessene Abreisspannung von der Beschaffenheit des Eintauchplättchens abhängt.

Gegen diese Methodik besteht aus prinzipiellen Erwägungen der Einwand, daß die Fließgrenze von der Art und Weise und vor allem der Geschwindigkeit des Anwachsens der Schubspannung abhängt. Als genau festliegender Punkt läßt sich die Fließgrenze freilich nicht fassen. Jedoch erfolgte bei den untersuchten thixotropen Gelen (Bentonit, Graphit) der Übergang von den festen in den leicht flüssigen Zustand in einem so kleinen Intervall, daß bei einer Änderung der Geschwindigkeit, mit der die Schubspannung gesteigert wurde, um das Drei- bis Vierfache die erhaltenen Anlaßwerte recht gut übereinstimmen. Die Tabelle 1 zeigt Messungen an einer vierprozentigen Bentonit-Suspension bei verschiedenen Drehgeschwindigkeiten der Spule nach gleichen Zeitabschnitten nach Beendigung der Rührung.

Tabelle 1

Umdrehungszeit f. 1 Umdrehung	Belastungszuwachs dyn/sec.	Abreisspannung dyn/cm²
105 sec	6,5	23,5
59,8 „	11	28
50,1 „	14	28
28,7 „	24	30,5
29,5 „	23	28
16,8 „	40	28
13,4 „	51	30,5
10,6 „	64	34
7,9 „	86	37

Alle Messungen wurden zehn Minuten nach Beendigung der Rührung vorgenommen. Temperatur 20° C.

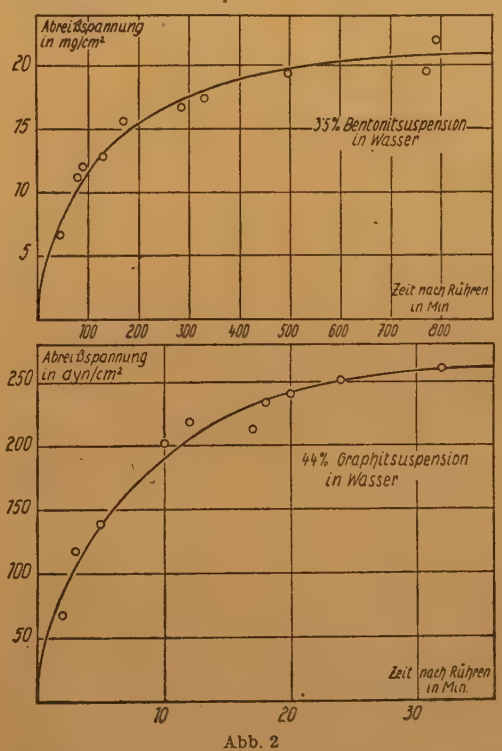


Abb. 2

Die an einer 3,5proz. Bentonit-Suspension gemessenen Werte der Abb. 2 sollen einen

Überblick über die Reproduzierbarkeit der Messungen geben. Der verwandte Bentonit wurde von der Firma Erbslöh & Co. Geisenheimer Kaolinwerke bezogen. Auch bei Graphit-Suspensionen sehr hoher Konzentration, die experimentell etwas schwieriger zu handhaben waren, konnte bei einiger Übung der Anlaßwert relativ gut reproduzierbar gemessen werden.

Eine Meßreihe, die an einer 44proz. Suspension von Graphit in Wasser ausgeführt wurde, ist ebenfalls in Abb. 2 wieder gegeben. Der verwendete Graphit besaß im Mittel einen Durchmesser von 0,8 μ in der Blättchenebene.

Herstellung der Suspensionen

Zur Herstellung von Graphit-Suspensionen verschiedener Korngröße wurde Graphitpulver der Firma J. D. Riedel—De Haen, Seelze, in einem Schlämmapparat nach Kopecky[8]) mit destilliertem Wasser geschlämmt. Der Apparat bestand aus drei Fallrohren mit den Durchmessern 2,8 cm; 5,6 cm und 12,6 cm. Die Schlämmversuche wurden in einem temperaturkonstanten Raum bei 20° C ausgeführt. Die Durchflußgeschwindigkeit des Wassers betrug 56 cm³ pro Minute. Man erhielt so drei Fraktionen verschiedener Korngröße. Nach sorgfältigem Spülen mit dest. Wasser und Methanol zur Entfettung wurde das geschlämmte Material auf einem Filter gesammelt und bei 130° C acht Stunden lang getrocknet.

Die Herstellung der Suspensionen aus dem so vorbereiteten Material geschah in folgender Weise. 50 bis 60 g der Substanz wurden in einen Erlenmeyer-Kolben, der mit einem Schliffstopfen versehen war, eingewogen. Danach wurden 100 ccm Wasser hinzugegeben, das in einer Schliffapparatur aus Jenaer Glas sorgfältig destilliert worden war; der Kolben wurde verschlossen und kräftig geschüttelt. Dann blieb die angesetzte Suspension acht bis zehn Tage bei Zimmertemperatur im verschlossenen Kolben stehen, bevor mit den Messungen begonnen wurde. Zwischendurch wurde die Suspension mehrmals gut durchgeschüttelt. Das Verfahren war notwendig, um die adsorbierte Luft zu entfernen und eine gute Benetzung der Graphitteilchen zu erzielen. Noch längeres Stehenlassen hatte auf die Eigenschaften der Suspension keinen Einfluß.

Die mittlere Korngröße der einzelnen Fraktionen wurde auf optischem Wege bestimmt. Dies Verfahren wurde der Berechnung der Korngröße aus den Fallgeschwindigkeiten nach Oden[9]) vorgezogen, weil für den Reibungswiderstand der Graphitteilchen wegen der starken Abweichung derselben von der Kugelform das Stokessche Gesetz nicht anwendbar ist. Außerdem haften die im Wasser schwebenden Graphitblättchen leicht zu mehreren aneinander und haben dann eine sehr viel größere Fallgeschwindigkeit als einzeln. Daher ist auch eine sehr scharfe Trennung der Teilchen nach der Größe nicht gelungen, wie Abb. 3 zeigt. Für die beabsichtigten Untersuchungen erschien der erzielte Effekt jedoch ausreichend.

Unter dem Mikroskop wurden die Proben der einzelnen Fraktionen ihrer Größe nach ausgezählt. Die Mittelwerte aus je 24 Versuchen in % der einzelnen Korngrößenanteile für die drei Fraktionen sind in Abb. 3

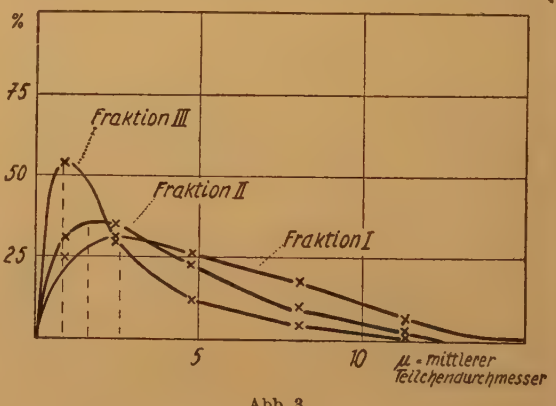


Abb. 3

als Funktion der Korngröße aufgetragen. Wir erhalten so Verteilungskurven mit einem ausgeprägten Maximum anlog den von dem Maxwellschen Verteilungsgesetz beschriebenen statistischen Häufigkeitskurven. Das arithmetische Mittel der Korngröße d_m ist mit der häufigsten Korngröße d_{max} nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz durch die Beziehung $d_m = 1{,}128\, d_{max}$ verknüpft. Für die erste Fraktion wird so ein mittlerer Teilchendurchmesser von 2,8 μ erhalten; für die zweite und dritte Fraktion entsprechend 1,7 μ und 0,8 μ. Die Auszählung im Mikroskop wurde an Proben vorgenommen, die mit einem Spatel vorsichtig auf einem trockenen Objektträger in dünner Schicht aufgestreut worden waren; deswegen handelt es sich bei den ermittelten Teilchendurchmessern mit

[8]) Kopecky, s. Gessner, Die Schlämmanalyse, S. 127 (Leipzig 1931).

[9]) Sven Oden, Internat. Mitt. Bodenkunde 5, 257 (1915); Kolloid-Z. 18, 33 (1916).

großer Wahrscheinlichkeit um die Durchmesser der Graphitteilchen in der Blättchenebene.

Versuchsergebnisse

Bei konstanter Temperatur wurden an Suspensionen der verschiedenen Graphitfraktionen in Wasser die Versteifungsvorgänge verfolgt, wobei die Konzentration variiert wurde. Die gemessenen Anlaßwerte wurden als Funktion der Zeit aufgetragen und aus der graphischen Darstellung die obere Grenze des Anlaßwertes (Anlaßwert nach der Zeit unendlich nach Durchrührung) durch Extrapolation ermittelt. Die Beobachtung der Versteifung bis zu ihrem Grenzwert ließ sich wegen der bei den Graphitsuspensionen verhältnismäßig großen Geschwindigkeit der Synärese*) nicht durchführen. Dabei zeigten Suspensionen gröberer Teilchen eine größere Geschwindigkeit der Synärese als die feinerer Teilchen; homogene Suspensionen eine größere als inhomogene. In der folgenden Tab. 2 ist das Ergebnis von 2 Meßreihen an Graphitsuspensionen verschiedener Korngrößenverteilung wiedergegeben, die bei einer Temperatur von 20° C ausgeführt wurde. Die Konzentration betrug in beiden Fällen 0,44 g/cm³. Es handelte sich um die Fraktion III mit einem durchschnittlichen Blättchenradius von 0,4 µ und um ein Gemisch der Fraktionen I, II und III im Verhältnis 1:2:1. Je 25 cm³ der Suspensionen wurden in ein graduiertes Reagensglas gefüllt und nach bestimmten Zeiten die überstehende Wassermenge gemessen.

Tabelle 2

Zeit nach Rühren in min	Überst. Wasservolumen d. Fr. III	Überst. Wasservol. d. Gemisches v. Fr. I, II u. III
105	1,6 cm³	0,6 cm³
165	2,0 „	–
275	2,2 „	0,9 „

Die Synärese der inhomogenen Suspension verläuft erheblich langsamer als die der homogenen, wie aus den Versuchsdaten zu sehen ist.

*) Anm.: Die Synärese ist im allgemeinen von geringer Geschwindigkeit. Bei thixotropen Graphitsuspensionen scheidet sich jedoch bereits nach 20 Minuten eine merkbare Flüssigkeitsmenge ab; bei 3% Bentonitsuspensionen dagegen erst nach 1—2 Tagen. Durch Schütteln ist der Ausgangszustand bei Graphit- und Bentonitsuspensionen ohne Schwierigkeit wieder herstellbar.

Die jeweils vorhandene Versteifung, durch den Anlaßwert gemessen, sei der Aggregatbildung der suspendierten Partikel proportional angenommen. Dann wird die Änderung des Anlaßwertes mit der Zeit eine Funktion der jeweils frei verfügbaren Partikel sein. Nach Erreichung des Endwertes der Versteifung können alle im erstarrten thixotropen Gel vorhandenen Teilchen als im Ruhestand befindlich betrachtet werden in Übereinstimmung mit den Untersuchungen Hausers[10]).

Im einfachsten Falle erster Ordnung gilt folgende Beziehung für die Versteifung:

$$k = \ln \frac{A_\infty}{A_\infty - A_t} \cdot \frac{1}{t} \qquad (1)$$

wobei A_∞ die obere Grenze des Anlaßwertes nach unendlich langer Ruhezeit, A_t den Anlaßwert zur Zeit t bedeuten sollen. Diese Gleichung stellte den Verlauf der Verfestigung von Bentonit-Suspensionen (siehe die vorangehende Arbeit) befriedigend dar; k erwies sich außerdem als von der Konzentration unabhängig. Es wurde daher geprüft, ob sich die Versteifung von Graphit-Suspensionen dem gleichen Zeitgesetz fügt.

An Hand der k-Werte von Tabelle 3, die aus der in Abb. 2 graphisch dargestellten Meßreihe erhalten wurde, ist zu sehen, wie weit der Versteifungsprozeß durch Gleichung 1 beschrieben wird.

Tabelle 3

Versuchsreihe 1 $A_\infty = 265$ dyn/cm²

Zeit nach Rühren min	A_t dyn/cm²	k Min.$^{-1}$
6	152	$14{,}2 \cdot 10^{-2}$
12	206	$12{,}4 \cdot 10^{-2}$
20	243	$12{,}4 \cdot 10^{-2}$
25	254	$12{,}6 \cdot 10^{-2}$
	Mittelwert	$12{,}9 \cdot 10^{-2}$

Im ersten Zeitintervall von ca. 4 bis 5 Minuten nach der Rührung ist ein Abweichen vom Reaktionsschema erster Ordnung festzustellen. Auffallend ist, daß bis in das Gebiet in unmittelbarer Nachbarschaft des Endzustandes die Reaktionsgleichung gültig ist.

Die Endwerte der Versteifung und die Geschwindigkeitskonstanten von Suspensionen verschiedener Korngröße und Konzentration sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

[10]) E. Hauser, Kolloid-Z. 48, 57 (1929).

Tabelle 4

Graphit (Fraktion I) mittlerer Blättchenradius in der Blättchenebene $r_m = 1{,}4\,\mu$. Temperatur 15° C Suspensionsmittel: Wasser.

Versuchsnr.	Konzentration g/cm³	A_∞ dyn/cm²	Geschwindigkeitskonst. k min⁻¹
2	0,41	49	$12{,}9 \cdot 10^{-2}$
3	0,47	96	$13{,}4 \cdot 10^{-2}$
4	0,52	278	$12{,}9 \cdot 10^{-2}$

Graphit (Fraktion II) mittlerer Blättchenradius in der Blättchenebene $r_m = 0{,}85\,\mu$. Temperatur 15° C. Suspensionsmittel: Wasser.

Versuchsnr.	Konzentration g/cm³	A_∞ dyn/cm²	Geschwindigkeitskonst. k min⁻¹
5	0,41	65	$12{,}7 \cdot 10^{-2}$
6	0,44	140	$12{,}2 \cdot 10^{-2}$
7	0,47	405	$12{,}2 \cdot 10^{-2}$
8	0,48	450	$10{,}4 \cdot 10^{-2}$

Graphit (Fraktion III) mittlerer Blättchenradius in der Blättchenebene $r_m = 0{,}40\,\mu$. Temperatur 15° C. Suspensionsmittel: Wasser.

Versuchsnr.	Konzentration g/cm³	A_∞ dyn/cm²	Geschwindigkeitskonst. k min⁻¹
9	0,41	104	$13{,}1 \cdot 10^{-2}$
1	0,44	265	$12{,}9 \cdot 10^{-2}$
10	0,49	645	$12{,}7 \cdot 10^{-2}$

Graphit (Fraktion I, II u. III im Verhältnis 1:2:1 gemischt) Temperatur 20° C. Suspensionsmittel: Wasser.

Versuchsnr.	Konzentration g/cm³	A_∞ dyn/cm²	Geschwindigkeitskonst. k min⁻¹
11	0,41	72	$15{,}0 \cdot 10^{-2}$
12	0,47	155	$11{,}1 \cdot 10^{-2}$

Graphit (Fraktion II) mittlerer Blättchenradius in der Blättchenebene $r_m = 0{,}85\,\mu$. Temperatur 15° C. Suspensionsmittel 1proz. wäßrige KCl-Lösung.

Versuchsnr.	Konzentration g/cm³	A_∞ dyn/cm²	Geschwindigkeitskonst. k min⁻¹
13	0,43	60	$12{,}2 \cdot 10^{-2}$

Die Geschwindigkeitskonstante für den Versteifungsprozeß ist innerhalb der Versuchsfehler von der Konzentration unabhängig, wie aus den oben angegebenen Ergebnissen zu sehen ist.

Damit ist auch hier wie beim Bentonit die thixotrope Versteifung als eine Reaktion erster Ordnung charakterisiert. Bei gleicher Konzentration nimmt der Anlaßwert A_∞ mit wachsendem Feinheitsgrad zu. In Abb. 4 sind die Logarithmen der Konzentration aufgetragen. In dieser Darstellungsweise kommen die Meßpunkte auf eine Gerade zu liegen, analog den von H. Braune und I. Richter[11]) an Bentonitsuspensionen gemachten Beobachtungen. Die Steigung der Geraden ist von der Korngrößenverteilung abhängig.

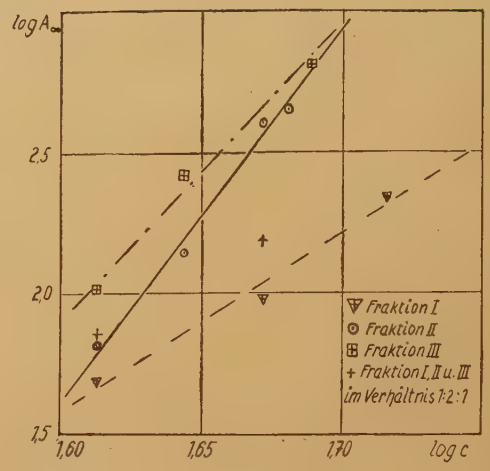


Abb. 4

Die an einer Graphitsuspension in 1proz. KCl-Lösung gemachten Beobachtungen zeigen keine (wesentlichen) Abweichungen gegenüber den Meßergebnissen, die an Suspensionen in reinem Wasser gewonnen werden. Die Endsteifigkeit ist etwas geringer als in Suspensionen in reinem Wasser. Die Erklärung für die beobachtete starke Abhängigkeit der Versteifungsgeschwindigkeit und der Endfestigkeit von Bentonit- und Fe_2O_3-Solen vom Elektrolyt-Gehalt ist wohl in dem ziemlich ausgeprägten Permutit-Charakter und der sehr großen Adsorptionsfähigkeit derselben zu suchen.

Außerdem wurden die Versteifungsprozesse bei verschiedenen Temperaturen verfolgt. In Abb. 5 ist der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten der Versteifung

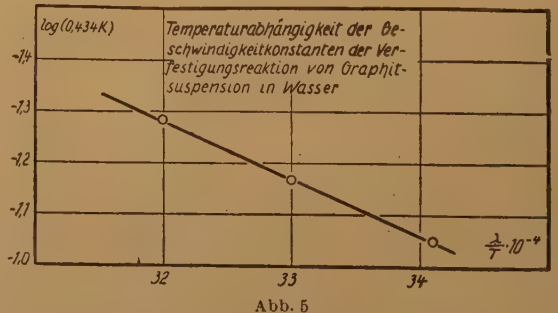


Abb. 5

[11]) H. Braune und I. Richter, loc. cit. 6.

als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Aus der Steigung der resultierenden Geraden ergibt sich die Aktivierungsenergie der Reaktion zu 5,0 Kcal. Dieser Wert stimmt innerhalb der Meßfehler mit dem von H. Braune und I. Richter für die Verfestigung von Bentonitsuspensionen in Wasser gefundenen Wert überein.

Diskussion der Ergebnisse

Über die Natur der Kräfte, die die thixotrope Erstarrung der Suspensionen bewirken, gehen die Ansichten der Autoren, die sich mit diesem Phänomen beschäftigen, auseinander, wie schon eingangs erwähnt. H. Freundlich[12]) sowie W. v. Engelhardt[13]) versuchen eine Erklärung durch die Annahme einer zweiten in größerer Entfernung von den Teilchen befindlichen flacheren Potentialmulde, die bewirkt, daß die Teilchen in einem bestimmten mittleren Abstande voneinander zur Ruhe kommen. Würde diese Annahme zutreffen, so sollte man eine gitterartige Anordnung der Partikel bei einer in relativ engen Grenzen schwankenden Konzentration erwarten. Unterschreiten dieser Konzentration müßte eine mit der Verfestigung parallel gehende Trennung in 2 Phasen zur Folge haben; die Synärese verläuft jedoch um Größenordnungen langsamer als die Verfestigung und ist mit Eintritt der Verfestigung nicht beendet. Die Deutung der beobachteten kontinuierlichen Zunahme der Endfestigkeit mit der Konzentration scheint damit unter den von Freundlich gemachten Voraussetzungen nicht befriedigend.

Andere Autoren, wie z. B. W. Kuhn[14]), vermuten dagegen, daß die thixotrope Versteifung auf die Bildung kettenförmiger Aggregate durch Haftung der Teilchen aneinander zurückzuführen sei.

Letztere Annahme läßt sich nun an einer thixotropen Graphitsuspension nachprüfen. Wenn wir bedenken, daß die Graphitteilchen sehr große elektrische Leitfähigkeit besitzen, so müssen wir eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit der Suspension der Verfestigung parallelgehend erwarten, weil an einer Haftstelle gleichzeitig ein elektrischer Kontakt zwischen den aneinander haftenden Teilchen hergestellt wird. Die sich durch die Haftstellen, wie angenommen, bildende Verkettung der Graphitteilchen muß deswegen die Leitfähigkeit der Suspension erhöhen. Dabei ist es nicht unbedingt notwendig, daß an der Haftstelle direkter Kontakt zwischen den Graphitteilchen hergestellt wird. (Wegen der Eigenleitfähigkeit des Wassers wirkt schon eine Verringerung des Abstandes von Teilchen zu Teilchen auf die Leitfähigkeit der Suspension erhöhend). C. W. McDowell und F. L. Usher[15]) fanden, daß Suspensionen von Gasruß in einem Gemisch von Bromoform und Tetrachlormethan im Zustand thixotroper Versteifung eine meßbare elektrische Leitfähigkeit zeigten, während gut durchrührte Suspensionen nicht leitend waren. Da von den genannten Autoren keine reproduzierbaren Werte bei ihren Messungen erhalten wurden, sollte eine Ergänzung der Messungen an Suspensionen von Graphit in Wasser versucht werden.

Die Suspension wurde in ein Leitfähigkeitsgefäß mit platinierten Platinelektroden gegeben und der Widerstand der zwischen den Elektroden befindlichen Suspension bestimmt. Zur Messung wurde eine Suspension aus einem Gemisch der Fraktionen I, II und III im Verhältnis 1:2:1 von einer Konzentration von 0,47 g/cm³ verwandt. An derselben Suspension wurde gleichzeitig mit dem weiter oben beschriebenen Apparat der Versteifungsvorgang verfolgt. Die Ergebnisse beider Versuchsreihen sind in dem Diagramm Abb. 6 zusammengestellt.

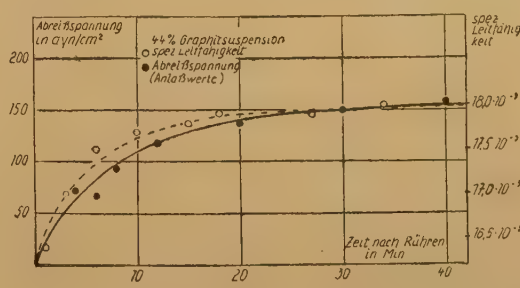


Abb. 6

Aus den graphisch gemittelten Kurven wurden die Geschwindigkeitskonstanten für beide Versuchsreihen berechnet.

Nach der Abreißmethode ergab sich eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 11{,}1 \cdot 10^{-2}$; nach der Leitfähigkeitsmethode eine Konstante von $k = 15{,}6 \cdot 10^{-2}$.

Die Übereinstimmung der beiden Zahlenwerte für die Konstante ist in Anbetracht der möglichen Meßfehler befriedigend. Der parallele Verlauf der Versteifungs- und Leitfähigkeitskurve kann als eine Bestätigung der Auffassung gelten, daß die Verfestigung

12) H. Freundlich, loc. cit. 1.
13) W. v. Engelhardt, Kolloid-Z. **102**, 217 (1943).
14) W. Kuhn, loc. cit. 2.
15) C. W. McDowell und F. L. Usher, Proc. Roy. Soc., Ser. A **131**, 564 (1931).

thixotroper Suspensionen auf die Verkettung der suspendierten Partikel durch Haftstellen zurückzuführen ist. Durch Schütteln werden die Teilchen voneinander gelöst und das Gel verflüssigt. In der Ruhe kommen die Partikel durch die Brownsche Bewegung wieder zur Berührung und bleiben aneinander haften. Die Suspension wird wieder fest.

Je größer die Haftkräfte sind, die zwei Teilchen an einer Haftstelle verbinden, umso größer wird die Festigkeit bei gleichbleibender Konzentration sein; ebenso werden gleiche Festigkeiten mit wachsenden Haftkräften bei geringeren Konzentrationen der suspendierten Substanz erreicht werden.

Die Annahme der Bildung von Haftstellen bei der Versteifung thixotroper Gele muß ebenfalls aus der Plastizität der Tone gefolgert werden, wie K. Endell und H. Hoffmann[16]) an Hand ihrer an plastischen Tonen gemachten Beobachtungen zeigten.

In Übereinstimmung mit der gewonnenen Vorstellung ist auch die Beobachtung, daß bei gleicher Konzentration (g/cm³) die Suspension mit der feineren Korngröße die höhere Festigkeit besitzt: Von der feineren Substanz sind unter den betrachteten Bedingungen mehr Partikel in der Volumeneinheit; daher enden auf der Flächeneinheit des Gels viel mehr Haftketten als bei der groberen Suspension und bewirken eine größere Abreißfestigkeit. Bei sehr kleinen Abmessungen der Teilchen muß man allerdings damit rechnen, daß die heftigeren Brownschen Bewegungen ihren Einfluß geltend machen und unterhalb einer bestimmten Größe der suspendierten Partikel wird man schließlich keine Versteifung mehr erwarten können.

Parallel zur Verkettung der suspendierten Partikel verläuft noch ein Orientierungsprozeß unter Einwirkung der Schwerkraft[17]) der die Synärese zur Folge hat und außerdem von Einfluß auf die Festigkeit im Gelzustand ist. Je homogener eine Suspension ist, umso größer sind die Möglichkeiten einer Schwarmbildung, während dazwischen eingestreute große, sperrige oder auch sehr kleine Teilchen die Orientierung behindern werden. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen stehen die Ergebnisse der in Tabelle 2 wiedergegebenen Versuchsreihen über die Geschwindigkeit der Wasserabscheidung von Graphitsuspensionen. Die Wasserabscheidung der inhomogeneren Suspension erfolgt viel langsamer und ist viel geringer als die der homogeneren, aus geschlämmtem Graphit hergestellten Suspension.

Thixotropie in organischen Dispersionsmitteln

W. v. Engelhardt[18]) vergleicht die von H. G. Winkler[19]) gefundene Reihe der Dispersionsmittel mit der Abriebfestigkeit von Quarz in den verschiedenen Flüssigkeiten. Aus der in beiden Fällen gleichen Reihenfolge kommt der Autor zu der bereits oben angeführten Ansicht.

Die von H. G. Winkler zur Beschreibung der Thixotropie benutzte Festigkeit nach einer Minute Erstarrungszeit läßt jedoch die Möglichkeit außer Acht, daß die Ergebnisse durch die in den einzelnen Dispersionsmitteln verschiedenen Erstarrungsgeschwindigkeiten entstellt sein können. Zur Prüfung dieses Einwandes wurde deshalb an Suspensionen mit 0,44 g/cm³ Graphit der Korngrößenverteilung II die Geschwindigkeit der Verfestigung in den Dispersionsmitteln Wasser, Chloroform, Tetrachlormethan, n-Propanol und Methanol bei 20° C verfolgt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 wiedergegeben. Nachfolgend sind die gefundenen Endfestigkeiten den Winklerschen N-Werten gegenübergestellt:

Dispersionsmittel	A_∞ in dyn/cm² (Graphit)	N nach Winkler (Kaolinit)
H_2O	140	10,4
Chloroform	42	—
Tetrachlormethan	40	13,2
n-Propanol	22	7,2
Methanol	20	9,2

Überraschend ist die große Festigkeit der Graphitsuspensionen in Wasser im Vergleich zu den anderen untersuchten Dispersionsmitteln. Bemerkenswert ist auch die große Differenz der Versteifungsgeschwindigkeit von Suspensionen in organischen Lösungsmitteln im Vergleich zu denen in Wasser.

[16]) K. Endell und U. Hofmann, Z. angew. Chem. A **60**, 237 (1948).

[17]) H. Zocher, Z. anorg. Chem. **147**, 91 (1925), konnte an Solen von Benzopurpurin 4 B- und an alten V_2O_5- und Fe_2O_3-Solen gebietweise Parallelordnung der anisometrischen Teilchen beobachten, die durch Rühren zerstört werden konnten und sich später wieder spontan bildeten. Der Vergleich der Versuchsreihen 11 und 12 der Tabelle 4 mit den Versuchsreihen 5 — 7 ergibt keine Erhöhung der Festigkeit von Suspensionen aus dem Gemisch der Fraktionen I, II und III gegenüber den Suspensionen, die aus der Fraktion II bestehen. Die gefundenen Festigkeitswerte des Gemisches liegen bei höherer Konzentration tiefer als die der nur aus der Fraktion II bestehenden Suspensionen.

[18]) W. v. Engelhardt, loc. cit. 13.

[19]) H. G. Winkler, loc. cit. 3.

Möglicherweise darf man die Erklärung des abweichenden Verhaltens des Wassers in der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen suchen, während die Festigkeit der untersuchten Suspensionen in organischen Flüssigkeiten im wesentlichen aus van der Waalschen Kräften resultiert.

Die einer Minute Erstarrungszeit entsprechende Ordinate (Abb. 7) wird von den Versteifungskurven etwa in der von Winkler gefundenen Reihenfolge geschnitten. Die Endsteifigkeiten unterscheiden sich jedoch

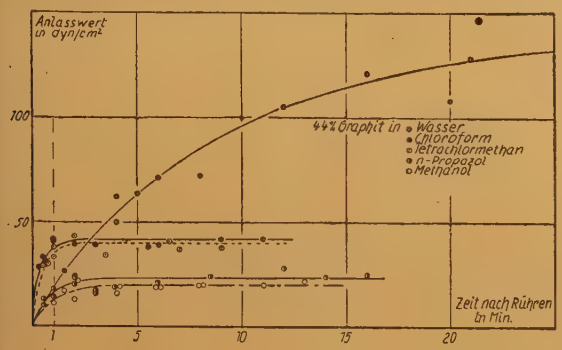


Abb. 7

zum Teil beträchtlich. Über den Betrag der Beeinflussung der Winklerschen Werte durch verschiedene Erstarrungsgeschwindigkeiten ist damit noch keine Aussage mit Sicherheit zu machen, weil es sich beim hydrophoben Graphit und hydrophilen Kaolinit um Systeme sehr verschiedener Wechselwirkungskräfte zwischen suspendierter Substanz und Suspensionsmittel handelt. Wegen der ebenfalls sehr geringen Versteifungsgeschwindigkeit von Suspensionen des hydrophilen Bentonits in Wasser ist jedoch ein erheblicher Einfluß auch auf die Winklerschen Ergebnisse sehr wahrscheinlich. Jedenfalls zeigen die Versuche, daß die Winklerschen Messungen Versuchsdaten ergeben, die sehr komplexer Natur sind.

Zusammenfassung

Graphitsuspensionen verschiedener Korngrößenverteilung wurden mit einer Abreißmethode in geeignetem Konzentrationsbereich auf ihre thixotropen Eigenschaften untersucht. Der Versteifungsprozeß ist eine Reaktion erster Ordnung. Mit zunehmendem Feinheitsgrad der suspendierten Partikel nimmt die Festigkeit der zum Gel erstarrten Suspension zu.

Vergleich der zeitlichen Verfestigung einer Suspension von Graphit in Wasser mit der zeitlichen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit während des Versteifungsvorganges bestätigt die Auffassung, daß die thixotrope Versteifung auf die Verkettung der suspendierten Partikel durch Haftstellen zurückzuführen ist.

Ein Einfluß von Elektrolyten auf Versteifungsgeschwindigkeit und Festigkeit der zum Gel erstarrten Graphitsuspensionen konnte nicht beobachtet werden.

Die Synärese versteifter Graphitsuspensionen verläuft bei homogenen Systemen schneller als bei inhomogenen.

Ferner wurde die thixotrope Versteifung von Graphitsuspensionen in Chloroform, Tetrachlormethan, n-Propanol und Methanol bestimmt. Die Suspensionen in Wasser zeigen gegenüber denjenigen in den untersuchten organischen Flüssigkeiten eine Sonderstellung hinsichtlich ihrer Endfestigkeit und ihrer Reaktionsgeschwindigkeit.

Herrn Professor H. Braune bin ich für Unterstützung dieser Arbeit und wertvolle Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet.

Die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens[1])

Teil C

Von Viktor Elsaesser (Dahlerhöh)

i. Fa. J. P. Bemberg A. G. Wuppertal-Oberbarmen

Mit 12 Abbildungen und 8 Kurvenblättern

(Eingegangen am 12. 7. 1948)

V. Die Faserquerschnittsstruktur am fertigen Faden

1. Die Umwandlung der Querschnittsstruktur vom optimalen Zustand bis zum Trichterende

Die bisherigen Ergebnisse der Untersuchung der Mechanik des Spinnvorgangs haben zur Notwendigkeit einer Annahme über die Strukturverteilung im Faserquerschnitt geführt, die zum mindesten für die Faser im optimalen Zustand und für eine Zugspannung von ca. 3,5 bis $4{,}0 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} in diesem Zustand gültig sein muß. Eine andere Frage ist die, ob diese Struktur, die wir mit dem Ausdruck „originale" Struk-

[1]) Fortsetzung und Schluß aus Kolloid-Z. **112**, 120 (1949).

tur bezeichnen, auch im weiteren Verlauf des Spinnprozesses vom optimalen Zustand an bis zum Trichterende und dann auch noch durch die übrigen Arbeitsgänge (Entkupferung, Wäsche und Trocknung) erhalten bleibt. Dagegen spricht offenbar die schon erwähnte Tatsache, daß die originale Struktur am fertigen Faden mit keiner Untersuchungsmethode objektiv nachgewiesen werden konnte. Wir werden nun im Verhalten einer anderen textilen Eigenschaft, nämlich der Bruchdehnung, einen Hinweis finden, daß zwischen dem optimalen Zustand und dem Trichterende eine Umwandlung der originalen Struktur stattfindet, die freilich in solcher Weise erfolgen muß, daß die mittlere Fadenfestigkeit am Ende des Spinnprozesses dieselbe ist, wie sie wäre, wenn wir den Faden im optimalen Zustand direkt koagulieren und so die originale Struktur erhalten könnten. Denn wir bestimmen ja die Festigkeit am fertigen Faden, der somit die vermutete Strukturumwandlung durchgemacht hat, haben aber die Gesetzmäßigkeit für die Festigkeit auf den optimalen Zustand beziehen müssen. Daß nun eine solche Umwandlung stattfindet, ergibt sich aus der Tatsache, daß die Dehnung nicht wie die Festigkeit durch die Zustandsgrößen (hauptsächlich die Zugspannung) im optimalen Zustand bedingt ist, sondern am besten — wenn auch nicht vollkommen eindeutig — als eine Funktion der Zugspannung am Trichterende σ_1 ausgedrückt werden kann. Man darf vermuten, daß in Wirklichkeit der Gesamtverlauf der Zugspannung nach dem optimalen Zustand für die Bruchdehnung maßgebend ist.

Abgesehen von diesem Argument läßt sich auch aus der Strukturgleichung (30) schon ersehen, daß die originale Struktur — wenn wir ihre Existenz im optimalen Zustand als feststehend betrachten wollen — unmöglich bis zum Ende des Spinnvorgangs bestehen bleiben kann. Wenn das nämlich der Fall wäre, müßte die Bruchdehnung aller Fasern, die mit Zugspannungen $\sigma_{(\mu_g)} \geqq 3{,}5 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} gesponnen worden sind (und das ist in der Praxis immer der Fall), dieselbe sein, mit welchen Spinnbedingungen sie auch sonst gesponnen sind, und zwar müßte es diejenige Bruchdehnung sein, die eine homogene Faser von der spez. Festigkeit F = 700 g/100 den. hätte; sie müßte also sehr niedrig, schätzungsweise kleiner als 5% sein. Es ist nämlich die absolute Reißfestigkeit der „Haut", deren spez. Festigkeit wir ja zu F = 700 g/100 den. errechnet haben, nach der Strukturgleichung (30) für alle praktisch vorkommenden Fasertiter immer wesentlich höher als die absolute Festigkeit des „Kerns", so daß beim Zerreißversuch die gesamte Faser in demselben Augenblick reißen müßte, in welchem die Haut reißt. Dies aber würde geschehen bei der für die Haut charakteristischen Bruchdehnung, und diese muß wegen ihrer hohen Struktur sehr niedrig sein.

In Wirklichkeit ist nun die Bruchdehnung sehr verschieden hoch, vor allem viel höher als die genannte, und veränderlich mit Fasertiter, Spinngeschwindigkeit und Trichterlänge, also lauter Spinnbedingungen, welche erheblichen Einfluß auf den Gesamtverlauf der Zugspannungskurve, insbesondere auf ihren Wert am Trichterende σ_1 haben. Ohne näher auf die einzelnen Zusammenhänge zwischen Bruchdehnung und Spinnbedingungen einzugehen, sei hier nur der Zusammenhang zwischen der Bruchdehnung Dg und der Zugspannung am Trichterende σ_1 kurz besprochen. In dieser letzteren Größe sind schon die die Dehnung wesentlich beeinflussenden Spinnbedingungen enthalten, wie aus der schon früher mitgeteilten Formel für σ_1 [Gl. (19)] hervorgeht:

$$\sigma_1 = 5 \cdot 10^3 \frac{v_{F_1} \cdot L}{\tau} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2},$$

also Spinngeschwindigkeit, Trichterlänge und Fasertiter. Das ist in Abb. 32 dargestellt.

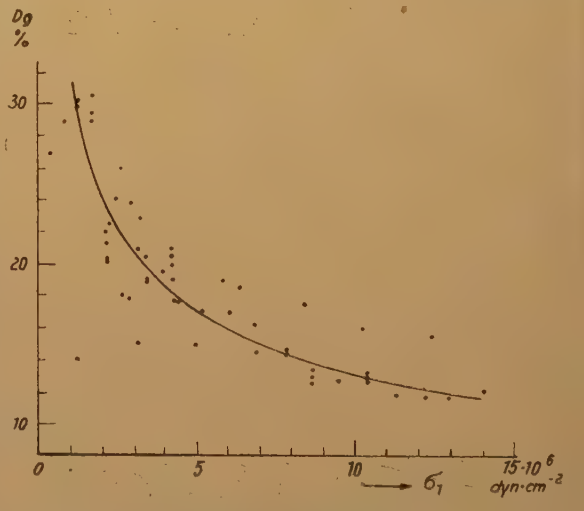


Abb. 32 Die Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Zugspannung am Trichterende σ_1

Die Streuung ist erheblich, die Gesetzmäßigkeit aber unverkennbar. Die eingezeichnete Kurve entspricht der Gleichung:

$$Dg = 4{,}3 + 28 \cdot 10^3 \cdot \sigma_1^{-1/2}\,\% \qquad (31)$$

Die starke Streuung hängt wohl mit der schon erwähnten Vermutung zusammen, daß nicht eigentlich die Zugkraft am Trichterende, sondern der Gesamtverlauf der Zugspannung nach dem optimalen Zustand für die Bruchdehnung maßgebend ist. Man muß daraus nun schließen, daß die originale Struktur, wie sie sich im optimalen Zustand ausgebildet hat, von da an bis zum Trichterende eine durchgreifende Änderung in dem Sinne erfahren hat, daß die Haut durch die wachsende Zugspannung (wir sagten schon, daß die Zugspannung vom optimalen Zustand an noch um den etwa 3 bis 6fachen Betrag ansteigt) zerrissen wird, daß dadurch die Zugspannung sich mehr nach dem Kern zu verlagert und diesen höher strukturiert.

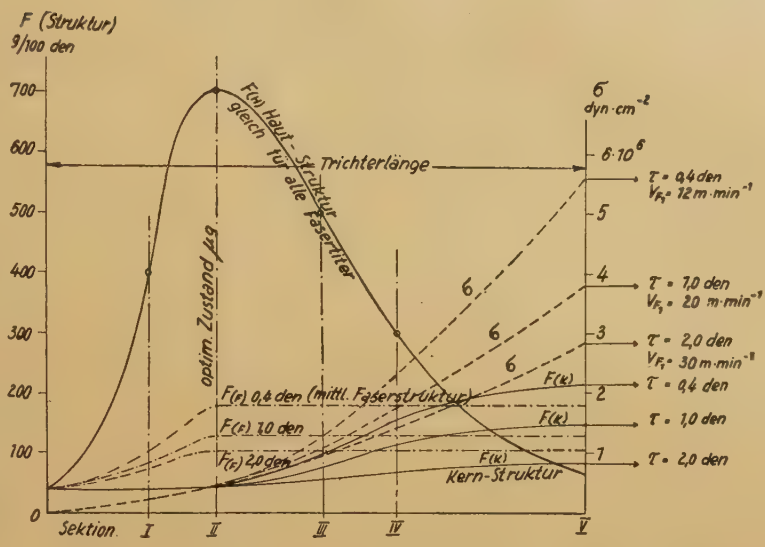


Abb. 33 Verlauf der Haut- und Kernstruktur im Trichter für Spinnvorgänge, bei welchen $\sigma_{(\mu_g)} = 3{,}5 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} ist. Fasertiter 0,4; 1,0 und 2,0 den. Dazu sind eingezeichnet die Verläufe der Zugspannungen σ und der mittleren Faserstruktur und Festigkeit des fertigen Fadens.

Wir können den Vorgang dieser Strukturumwandlung qualitativ versinnbildlichen, indem wir, wieder die Struktur durch die ihr zukommende spez. Festigkeit ersetzend, ein Diagramm für die Strukturänderung der Haut und des Kerns aufzeichnen. In einem solchen Diagramm müßte der Verlauf der Hautstruktur längs des Spinnwegs dadurch charakterisiert sein, daß von der Spinndüse an, wo die Haut gleich der übrigen Fasermasse noch im Lösungszustand und praktisch isotrop ist, die Strukturkurve von ihrem Anfangspunkt (F = 40 g/100 den.) an zunächst rasch ansteigt und im optimalen Zustand der Faser ihren höchsten Wert erreicht. Von da an würde sie dann infolge der nun einsetzenden Zerstörung durch die weiter anwachsende Zugspannung zuerst langsam und dann rascher absinken, bis sie am Trichterende einen sehr niedrigen Wert erreicht, der möglicherweise sogar gleich Null werden kann, wenn nämlich der Mizellverband ganz auseinandergerissen ist.

Umgekehrt würde die Struktur des Kerns bis mindestens zum optimalen Zustand ziemlich unverändert auf dem Wert der isotropen Zellulose bleiben und dann langsam infolge der nun mehr und mehr einsetzenden Koagulation des Faserinnern und der zunehmenden Verlagerung der wachsenden Zugspannung gegen die Faserachse zu ansteigen.

Wir versuchen, diese Vorstellung — natürlich nur ganz qualitativ — in Abb. 33 darzustellen, und zwar für drei verschiedene Fasertiter und für jeweils diejenige Spinngeschwindigkeit, bei welcher $\sigma_{(\mu_g)} = 3{,}5 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} beträgt, weil ja bei dieser Zugspannung die originale Struktur allein in voller Schärfe auftritt, wie bereits erwähnt wurde. Auch der Verlauf der Zugspannungen ist in diesem Diagramm (zahlenmäßig richtig) eingezeichnet; die Ordinate des Diagramms ist die die Struktur ersetzende spez. Festigkeit F, die Abszisse ist der Fadenweg im Trichter. Wir drücken nun in dieser Darstellung die Annahme, daß die Strukturgestaltung von der Oberfläche der Faser her (verursacht durch die Reibung der Faser am Wasser) unabhängig von der Faserdicke in geometrisch gleicher Weise erfolgt, sinngemäß dadurch aus, daß wir den hypothetischen Verlauf der Hautstruktur für alle drei Fasertiter gleich darstellen, also nur eine Hautstrukturkurve einzeichnen. Die Dicke der Faserhaut ist zu $h = 0{,}35 \cdot 10^{-4}$ cm angenommen. Wir können dann aus dieser Hautkurve den Verlauf der drei Kernstrukturkurven nach Gl. (30) berechnen, da ja die mittlere Struktur der Faser, d. h. die spez. Faserfestigkeit aus der Festigkeit-Fasertiterbeziehung gegeben ist und wir die Forderung stellen mußten, daß diese mittlere Struktur vom optimalen Zustand an bis zum Ende des Koagulationsvorgangs die gleiche bleibt; vor dem optimalen Zustand ist sie natürlich niedriger, da — bei gleicher Kernstruktur,

d. h. Isotropie — die Hautstruktur noch nicht ihren höchsten Wert erreicht hat. Auch diese mittleren Strukturen, d. h. Festigkeiten der trockenen fertigen Fäden, sind in der Darstellung Abb. 33 für die drei Fasertiter eingezeichnet.

Wir können nun, um noch mehr Anschaulichkeit zu geben, die Faserquerschnittsstruktur für einige Stellen im Trichter aus diesen Strukturverläufen der Abb. 33 in der Form der Abb. 34 darstellen und so ein Bild der Strukturumwandlung geben. Dazu sei nochmals bemerkt, daß das Rechenergebnis aus Gl. (30) immer für die fertige trockene Faser gilt, so, als ob die spinnende Faser an den betreffenden Stellen abgeschnitten und sofort koaguliert worden wäre und dann, nach völliger Regeneration und Trocknung, die Struktur bestimmt würde. In Wirklichkeit hat ja die Faser im Trichter rund den 10fachen Querschnitt, also etwa den dreifachen Durchmesser der trockenen Faser, während wir, wie gesagt, den Durchmesser der trockenen Faser aufzeichnen. Auch vernachlässigen wir bei der folgenden Darstellung die allerdings recht geringe Änderung des Faserdurchmessers vom optimalen Zustand bis zum Trichterende, die ungefähr 3—4% beträgt, zeichnen also die Faser in allen Stellungen mit dem gleichen Durchmesser, also dem der fertigen trockenen Faser, die den ganzen Spinnvorgang bis zum Trichterende durchlaufen hat. Wir wählen nun 5 Abszissenschnitte I—V aus Abb. 33, von denen der erste vor, der zweite im optimalen Zustand, der fünfte am Trichterende und zweie zwischen optimalem Zustand und Trichterende gelegt sind. Zur Darstellung bringen wir nur den Fasertiter 0,4 den. mit dem Faserdurchmesser $6 \cdot 10^{-4}$ cm (fertige trockene Faser) und erhalten die Haut-Kern-darstellung der Abb. 34 auf Grund der Gl. (30). In diese rechteckige Darstellung zeichnen wir nun (gestrichelt) ausgeglichene Strukturkurven, die ungefähr zeigen sollen, wie man sich die Strukturumwandlung in Wirklichkeit vorzustellen hat. Die Integration dieser Kurven über den Querschnitt muß natürlich dieselbe mittlere Struktur ergeben, wie die Haut-Kernbilder; in ihrer Formgebung ist aber den Vorstellungen Rechnung getragen, die wir uns von dem Fortschreiten der Koagulation nach der Faserachse zu, der dadurch bedingten Verlagerung der Zugkraft gegen die Faserachse hin und der Wirkung der weiter wirkenden Schubspannung (Wasserreibung) an der Faseroberfläche machen. Alle diese Wirkungen müssen sich in der allmählichen Verlagerung nach innen, zugleich Erniedrigung und Verbreiterung des Strukturmaximums äußern, so daß Haut und Kern immer mehr ineinander überfließen und die ursprüngliche originale Struktur des optimalen Zustands am Trichterende sozusagen in ihr Gegenteil verkehrt ist. Die Aufrechterhaltung der Höhe der mittleren Struktur erscheint nach dieser Darstellung durchaus natürlich, ebenso kann man aus ihr die für die Bruchdehnung gefundene Gesetzmäßigkeit zwanglos erklären: Man sieht, daß am Ende nur noch der Faserkern erhalten ist und daß dessen Struktur vom Verlauf der Zugspannung zwischen optimalen Zustand und Trichterende abhängt. Da der Kern in der Regel schon vor dem Trichterende den Blaufadenzustand erreicht hat, kann seine Struktur kaum mehr wesentlich über die für den homogenen Blaufaden mögliche hinausführen, deren Begrenzung auf etwa 180 g/100 den. ja von den Nachstreckversuchen an homogenen Blaufäden bekannt ist.

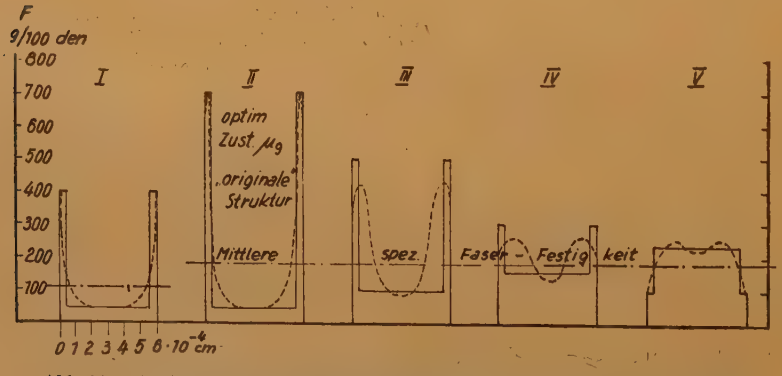


Abb. 34 Die rechteckigen Figuren stellen die „Haut"-Kern-Struktur dar, wie sie nach Gl. (30) auf Grund des Strukturdiagramms für Haut und Kern der Abb. 33 errechnet sind. Die gestrichelten Kurven sollen die Strukturverteilung darstellen, wie man sie sich etwa in Wirklichkeit vorzustellen hat. Dabei ist dem Umstand Rechnung getragen, daß die „Haut" wegen der Verlagerung der Zugspannung nach innen zu immer mehr gegen die Faserachse verschoben und dabei dicker wird. Die Dicke $h = 0{,}35 \cdot 10^{-4}$ cm hat nur Sinn für den optimalen Zustand (Sektion II)

2. Weitere Indizien für die Struktur-Hypothese

Wir wollen nun noch einige andere Indizien betrachten, die geeignet sind, die bisher vorgetragene Hypothese der Strukturbildung und -umwandlung zu stützen.

In erster Linie ist hier anzuführen das radiale

Verteilungsdiagramm des Doppelbrechungsindex in einer Faser.

G. Bozza[1]) hat im Institut für technische Physik der Universität Mailand das in Abbildung 35 dargestellte Diagramm für eine

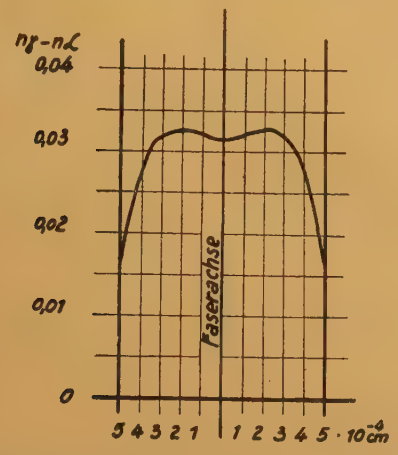


Abb. 35 Diagramm der radialen Verteiluug des Doppelbrechungsindex in einer Faser von 1,2 den (nach Bozza).

Faser von 1,2 den. erhalten. Die Ähnlichkeit dieses Diagramms mit der Darstellung des Strukturdiagramms der Sektion V in Abb. 34 wäre verblüffend, wenn es nicht schon vor der Aufstellung der Hypothese von der Strukturumwandlung bekannt gewesen wäre. So hat es natürlich dabei Pate gestanden.

Der Doppelbrechungsindex gibt ein Maß für die Mizellorientierung, sagt aber nichts über die Packungsdichte aus. Wenn man annehmen dürfte, daß die Strukturdarstellung in Abb. 34 auch quantitativ ungefähr richtig wäre, so würde man aus der Ähnlichkeit des Diagramms von Bozza mit der Strukturverteilung in der Sektion V der Abbildung 34 folgern müssen, daß die Pakkungsdichte ziemlich homogen über dem Faserquerschnitt verteilt ist. Bei den früheren Sektionen, namentlich bei der im optimalen Zustand, wird man das keineswegs annehmen dürfen. So hohe spez. Festigkeiten, wie sie dort für die Faserhaut vorausgesetzt werden mußten, verlangen neben guter Orientierung auch eine höhere Packungsdichte, als sie in Sektion V vorhanden sein kann. Die Zerstörung der Hautstruktur bis zum Trichterende bringt natürlich diese hohe Packungsdichte auch zum Verschwinden.

Ein weiteres Indizium für die Zerstörung der Hautstruktur finden wir in gewissen Oberflächeneigenschaften der Bembergfaser. Die Koagulation von der Oberfläche der Faser her müßte, wenn die koagulierte verfestigte Haut bestehen bliebe, nach der Regeneration des Faserinnern zu einem gezackten oder gewelltem Faserquerschnitt führen, wie er von der Viskose-Kunstfaser her bekannt ist; denn das Innere der Faser muß noch an Volumen verlieren, wenn die Haut fertig gebildet ist. Die Bembergfaser aber hat einen ausgeprägt runden Querschnitt, was nur möglich ist, wenn das Gefüge der Haut soweit gelockert bzw. zerstört worden ist, daß sie der Kernschrumpfung folgen kann.

Bekannt ist auch der matte Glanz der Bembergfaser. Er deutet darauf hin, daß die Oberfläche der Faser nicht glatt ist. Auch diese Erscheinung ist zwanglos erklärbar, wenn man annimmt, daß eine ursprünglich vorhandene zusammenhängende Haut überstreckt und zerrissen wurde. Dabei wird wohl Lösung aus dem Inneren der Faser in die Lücken treten, und zwar werden es vornehmlich niederpolymere Anteile sein, die leichter nach außen gequetscht werden als hochpolymere. In der Tat kann man auch durch Waschen fertiger Fäden in verdünntem Ammoniak einen Zelluloseschleim extrahieren, der wohl von der Faseroberfläche stammen muß. Eine gewisse Rauhigkeit der Faseroberfläche kann man bei geeigneter Einbettung und Beleuchtung der Faser auch im Mikroskop beobachten.

Bei vorsichtigen Azethylierungsversuchen kann man beobachten, wie zunächst das Faserinnere aufgelöst wird und zuletzt dünne unzusammenhängende Reste der ehemaligen Faserhaut übrig bleiben. Daß die Faseroberfläche keinen sehr festen Zusammenhalt hat, geht auch daraus hervor, daß beim Gebrauch von Geweben aus hochgedrehten Fäden (Crèpes) längliche Faserteile absplittern (sog. Shafe-marks), die im Mikroskop wie feine Hobelspäne aussehen.

Dann wäre in diesem Zusammenhange nochmals hinzuweisen auf die Unmöglichkeit, durch Querschnittsanfärbungen irgend eine Andeutung einer Strukturverschiedenheit zwischen Innerem und Oberfläche der Faser festzustellen. Selbst die von den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken ausgearbeitete „Schälmethode", bei welcher die Faser von der Oberfläche her konzentrisch abgeschabt wird, zeigt keinen merkbaren Unterschied in der spez. Festigkeit zwischen ungeschabten und geschabten Fasern.

Endlich sei noch auf eine Erscheinung hingewiesen, die schon früher beiläufig erwähnt

[1]) Die Arbeit ist bisher noch nicht veröffentlicht.

wurde. Zwischen Spinndüse und dem Beginn der eigentlichen Koagulation der Fasermasse liegt bekanntlich die Viskosität der Fasermasse in der Regel etwas unterhalb der Lösungsviskosität und schwankt dabei in gewissen Grenzen in unregelmäßiger Weise. Die Diskussion der möglichen Fehlerquellen bei der Messung bzw. Berechnung der für die Berechnung der Viskosität nach Gl. (3) erforderlichen Daten hat mit Sicherheit ergeben, daß diese Schwankungen reell sind. Sie treten außerdem in keinem Falle auf, wenn man den Faden in sehr kaltes, ammoniakhaltiges Wasser spinnt, so daß er nicht koagulieren kann. Somit können diese Schwankungen nur erklärt werden durch die Annahme der Bildung und Zerreißung von Oberflächenkoagulaten. Die Schwankungen können nicht weiter verfolgt werden als bis zu dem Punkt, wo der Steilanstieg der Viskositätskurve beginnt. Dort werden die Beobachtungsdaten unsicherer; ferner werden dort die Reibungskräfte schon so groß, daß man mit größeren Schwankungen der Zugkraft infolge Wirbelbildung rechnen muß, so daß, wenn auch bei der Berechnung Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Viskositätskurven noch vorkommen, diese doch nicht mehr mit Sicherheit als reell angesehen werden können. Es bleibt also ungewiß, ob die Bildung und Zerreißung von Oberflächenkoagulaten auf die genannte Zone beschränkt ist oder nicht. Jedenfalls ist durch experimentelle Befunde nichts dagegen vorzubringen, daß sich im Bereich des optimalen Zustands nicht doch eine zusammenhängende Haut ausbilden könnte; aber es ist denkbar, daß sie unter einer vielleicht sehr dünnen Schicht von zerrissenen Koagulatfetzen liegt, welch letztere die alleräußerste Hülle der Faser bilden würde. Nach dem optimalen Zustand würde dann ja auch diese innere Haut zerstört werden.

3. Die Beeinflussung der Strukturbildung durch die Höhe der Zugspannung im optimalen Zustand

Wir wenden uns nun wieder der in Abbildung 30*) dargestellten Beziehung zwischen der Reißfestigkeit der fertigen Faser und der im optimalen Zustand herrschenden Zugspannung $\sigma_{(\mu_g)}$ zu. Wir hatten in den vorigen Abschnitten die Strukturumwandlung beschrieben, die bei einem und demselben Spinnvorgang durch die von der Spinndüse an bis zum Trichterende anwachsende Zugspannung verursacht wird unter der speziellen Annahme, daß bei diesem Spinnprozeß die Zugspannung $\sigma_{(\mu_g)}$ den Wert von ca. $3{,}5 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} hatte, also den Wert, bei welchem wir die Ausbildung der für die höchstmögliche Festigkeit des betreffenden Fasertiters erforderliche Struktur aus der Form der in Abb. 30 dargestellten Kurven vermuten mußten.

Was geschieht nun, wenn die Zugspannung $\sigma_{(\mu_g)}$ andere Werte hat? Betrachten wir zunächst den für alle Fasertiter in gleicher Weise geradlinig ansteigenden Ast, der von $\sigma_{(\mu_g)}$ gleich Null bis $\sigma_{(\mu_g)}$ gleich ca. $2 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} führt.

Wir sagten bereits, daß bei so geringen Zugspannungen, deren Voraussetzung sehr niedrige Spinngeschwindigkeit ist, keine merkbare Ausbildung einer bevorzugt orientierten Haut stattfinden kann, die Faserstruktur also als querschnittshomogen zu betrachten ist.

Natürlich wird auch hier, wie immer, die Koagulation von der Faseroberfläche her einsetzen und es muß auch bei solchen Fasern sich vielleicht eine äußerst dünne Haut bilden, welche durch Bildung und Zerreißen von Oberflächenkoagulaten unzusammenhängend und etwas rauh wird. Aber sowohl wegen der geringen Beschleunigung der Fasermasse als auch wegen der bei solchem Spinnregime notwendigerweise niedrigen Fällwassertemperatur wird der Ausgleich der Koagulationszustände in radialer Richtung der Faser ziemlich gleichmäßig erfolgen. Zudem sind von vornherein keine starken Unterschiede in der Struktur zwischen äußeren und inneren Schichten gegeben, so daß bei der Verjüngung der Faser die Dehnbarkeit in allen Schichten ungefähr die gleiche ist und daher keine weitere Zerstörung irgend eines Teils der Faser erfolgt. Die zwar gegen das Trichterende zu wachsenden, aber nirgends sehr hohen Zugspannungen werden somit das Fasergebilde als Ganzes ziemlich gleichmäßig strukturieren, und so erhält man am Ende eine praktisch homogene Faser, deren Struktur aber, eben wegen der niedrigen Zugspannungen, auch nur niedrige Werte besitzen kann. Wächst — infolge Steigerung der Spinngeschwindigkeit — die Zugspannung im optimalen Zustand $\sigma_{(\mu_g)}$, so beginnt sich mehr und mehr die bevorzugte Hautstruktur zu bilden, wobei auch die Festigkeit noch weiter wächst, bis — bei $\sigma_{(\mu_g)}$ gleich ca. $3{,}5 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} — die „originale" Struktur erreicht ist.

*) Kolloid-Z. 112, 139 (1949).

Wächst $\sigma_{(\mu_g)}$ weiter, so sehen wir z. B. an der Kurve für 0,45 den. der Abb. 30, daß die Festigkeit abzusinken beginnt; diese Erscheinung müssen wir wohl damit erklären, daß die höher gewordenen Schubspannungen die volle Ausbildung der Hautstruktur gar nicht mehr erlauben: bevor sie sich bilden könnte, werden ihre Teile schon zerrissen. Andererseits werden aber auch die Zugspannungen gegen das Trichterende höher, so daß die Kernmasse besser strukturiert werden könnte. Diese ist dann aber in der Koagulation soweit vorgeschritten, daß sie, auch bei starken Zugspannungen, keine höhere Struktur und damit Festigkeit erreichen kann, als wir sie bei der Nachstrekkung homogener Fasern im Blaufadenzustand bereits kennengelernt haben. So kann der Kern das Manko an Struktur der Haut nicht ausgleichen und die Gesamtfestigkeit der Faser sinkt ab.

Bei dickeren Titern werden die Verhältnisse verschoben. Der Kernquerschnitt überwiegt, je höher der Fasertiter ist, immer mehr den Hautquerschnitt, so daß die Zerstörung der Hautstruktur die Gesamtfestigkeit der Faser weniger herabsetzt als die Zunahme der Kernstruktur sie erhöht. So werden wir mit steigendem Fasertiter finden, daß zunächst die Faserfestigkeit bei wachsendem $\sigma_{(\mu_g)}$ gleichbleibt und bei sehr dikken Titern sogar noch anwächst. Dies müßte in Abb. 30 schon bei dem dort angegebenen dicksten Titer ($\tau = 2.2$ den.) zum Ausdruck kommen; es scheint aber bei den Versuchen gerade dieser Reihe ein experimenteller Fehler unterlaufen zu sein, denn die Festigkeitswerte liegen, im Vergleich zu denen anderer zahlreicher Versuche, erheblich zu hoch, und zwar sicher in der Gegend von $\sigma_{(\mu_g)}$ gleich $2—3 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2}, während sie bei höheren Werten $\sigma_{(\mu_g)}$ plausibler sind.

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes kann man die Sachverhalte der Abb. 30 wahrscheinlich der Wirklichkeit mehr anpassen, indem man die Kurve des Titers 2,2 den so zieht, wie in Abb. 30 gestrichelt angegeben ist.

Die bevorzugte Wirkung der Zugspannung $\sigma_{(\mu_g)}$ in der Gegend von $3{,}5 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} für die Faserstruktur geht auch aus einer röntgenographischen Untersuchung hervor, die von W. Kast im phys. Institut der Universität Halle ausgeführt wurde.

Die Auswertung der Röntgen-Diagramme zeigte einen Zusammenhang der die Orientierung der Mizellen bezeichnenden azimutalen Halbwertsbreite der A_0-Interferenz-Segmente von der Zugspannung $\sigma_{(\mu_g)}$, wie in Abb. 36 dargestellt ist.

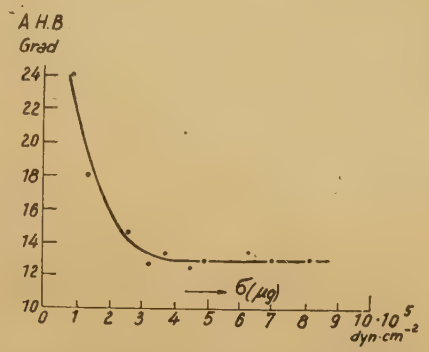


Abb. 36 Die Beziehung zwischen der azimutalen Halbwertsbreite der A_0-Interferenzen der Röntgendiagramme und der Zugspannung $\sigma_{(\mu_g)}$

Man erkennt die rasche Abnahme der azimutalen Segmentbreite von den niedrigsten Zugspannungswerten bis in die Gegend von etwa $\sigma_{(\mu_g)} = 2 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} und die völlige Konstanz von etwa $\sigma_{(\mu_g)} = 3{,}5 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} an. Dieser Befund stimmt durchaus mit dem überein, was die bisherige Interpretation der Zusammenhänge zwischen Festigkeit und Zugspannung im optimalen Zustand ergeben hat.

Man kann die beschriebene Wirkung der wachsenden Zugspannungen im optimalen Zustand im Bereich noch wesentlich höherer Zugspannungen verfolgen, als sie — wegen der Faserbruchgefahr — bei der normalen Spinnanordnung erreicht werden können, bei welcher die obere Grenze mit etwa $\sigma_{(\mu_g)} = 1{,}0—1{,}2 \cdot 10^6$ dyn · cm^{-2} erreicht ist. Wenn man nämlich die Fasern in der Gegend des optimalen Zustandes durch eine Kapillare führt, in der das Wasser mit hoher Geschwindigkeit im Gegenstrom zur Faserbewegung fließt, so erreicht man ohne Schwierigkeit Zugspannungen im optimalen Zustand bis zu etwa $5 \cdot 10^6$ dyn · cm^{-2}. Bei diesen Versuchen ist allerdings nicht die Zugspannung als Parameter für die Faserfestigkeit gebraucht worden, sondern die für die Zerstörung der Faseroberfläche in Wirklichkeit maßgebende Schubspannung, die nur vom Gradienten der Zugkraft und vom Fasertiter abhängt.

Abb. 37 zeigt, wie mit wachsender Schubspannung sowohl die Festigkeit wie die Dehnung absinkt, ein deutliches Zeichen für die Zerstörung der Faserstruktur mit wachsen-

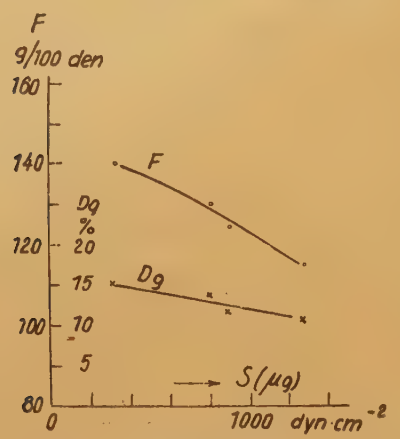


Abb. 37 Festigkeits- und Dehnungs-Abnahme bei steigender Schubspannung

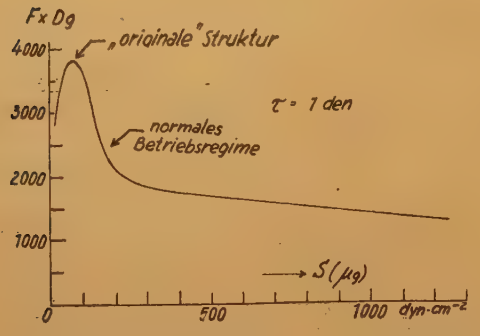


Abb. 38 Das Produkt F·Dg abhängig von der Schubspannung

der Schubspannung (die „originale" Struktur tritt bei einer Schubspannung von etwa 70 dyn·cm^{-2} auf). Abb. 38 zeigt als besten Ausdruck für die Zerstörung der Faserstruktur durch die Wasserreibung den Gang des Produkts $F \times D_g$ in Funktion der Schubspannung. Auffällig ist in diesem Diagramm das sehr stark ausgeprägte Maximum, das freilich nur bei unwirtschaftlich niedrigen Schubspannungen, d. h. Abzugsgeschwindigkeiten auftritt, wie sie eben für die „originale" Struktur charakteristisch sind.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß die Festigkeitswerte, die bei den dieser ganzen Untersuchung zugrunde liegenden Versuchen auftreten, erheblich niedriger liegen als bei den fabrikationsmäßig hergestellten Fäden. Während bei den Versuchen dafür gesorgt war, daß mit dem Verlassen des Trichters keine zusätzliche Zugkraft mehr auf den Faden wirken kann, so daß also dessen Struktur ausschließlich von den im Trichter selbst auftretenden Kräften erzeugt wird, verwendet man in der Fabrikation stets Anordnungen, bei denen am Faden außerhalb des Trichters weitere Zugkräfte angreifen, die z. T. sehr viel höher sind als die Trichterkräfte.

Nach dem bisher Gesagten müßten solche Kräfte ganz einfach die Fortsetzung der Strukturumwandlung bewirken, wie sie durch die Kräfte zwischen optimalem Zustand und Trichterende schon eingeleitet worden ist. Nun haben wir aber bei der Darstellung dieser Umwandlung annehmen müssen, daß der am Trichterende nur noch vorhandene Faserkern schwerlich eine wesentlich höhere spez. Festigkeit annehmen kann, als sie durch Nachstreckung homogener Blaufäden erreicht wird (also etwa 180 g/100 den.), weil der Kern, wenn einmal die Zugspannung sich ganz auf ihn verlagert hat, bereits im Blaufadenzustand angelangt ist. In solchem Falle könnte eine weitere Nachstreckung außerhalb des Trichters keine Festigkeitssteigerung mehr bewirken. Wie wir aber aus Abb. 33 entnehmen können, ist die höchstmögliche Wirkung einer Blaufadenstreckung des Kerns nur bei dem feinsten Fasertiter von 0,4 den., der in praxi nie gesponnen wird, bereits im Trichter selbst voll ausgenützt worden. Bei normalen Fasertitern von 1—1,5 den. jedoch bleiben die spez. Kernfestigkeiten unter dem aus der Nachstreckung homogener Blaufäden ermittelten Höchstwert, so daß für solche Fasern eine Nachstreckung außerhalb des Trichters noch eine sehr fühlbare Festigkeitssteigerung hervorbringen kann. Das erreichbare Maximum läge aber eben doch nur bei jenem Wert von etwa 180, höchstens 190 g/100 den. In Wirklichkeit jedoch werden — bei dem für die Versuche verwendeten Zellstoff — in der Fabrikation noch etwas höhere Festigkeiten (200—220 g/100 den.) erreicht. Das kann nur auf die Weise möglich sein, daß der Faden beim Austritt aus dem Trichter noch nicht den Blaufadenzustand erreicht hat, so daß die Nachstreckkräfte im Kern noch eine höhere Struktur bewirken können, als sie für den Blaufadenzustand möglich ist. Tatsächlich wird auch das Spinnregime in der Fabrikation in solcher Art geführt, d. h. es werden relativ niedrigere Temperaturen angewandt als bei den Versuchen, für deren Auswertung ja eine unerläßliche Bedingung die war, daß der Koagulationsvorgang im Trichter selbst vollständig zu Ende geführt ist.

Man sieht auch ohne weiteres ein, daß man mit Hilfe äußerer Nachstreckung die Festigkeit — Fasertiterbeziehung fast völlig verwischen, also in gewissen Grenzen fast gleiche Festigkeit für sehr verschiedene Faser-

titer erzielen kann, weil dabei eine um so höhere prozentuale Nachstreckung angewandt werden kann, je dicker der Fasertiter ist.

4. Folgerungen

Wie die Untersuchung über die Struktur der Bembergfaser ergeben hat, liegt der eigentliche Grund für die Begrenzung der Festigkeit dieser Kunstfaser in der Unmöglichkeit, beim normalen Streckspinnprozeß das Auftreten einer Inhomogenität der Struktur im Faserquerschnitt zu vermeiden, nicht aber in der Begrenzung der Zugspannung wegen der Gefahr von Faserbrüchen im Anfang des Spinnvorgangs; diese sind tatsächlich nur die Ursache der Begrenzung der Spinngeschwindigkeit bzw. der Titerverfeinerung bei den gebräuchlichen Spinnapparaturen.

Die Zugspannung im optimalen Zustand nämlich, welche der für Faserbruch-freies Spinnen höchstzulässigen Zugspannung am Ort der größten Faserbeschleunigung entspricht, liegt in der Größenordnung von 10^6 dyn · cm^{-2}; sie würde also, wenn die Faserstruktur homogen wäre, nach Gl. (29) eine Faserfestigkeit von rund 500 g/100 den. zu erreichen erlauben. Will man also, ohne den Chemismus des Spinnprozesses zu ändern, höhere Festigkeiten erzielen als bisher, so gibt es dazu grundsätzlich nur zwei Möglichkeiten, nämlich Verfeinerung des Fasertiters oder eine Änderung des mechanischen Regimes beim Spinnprozeß in solcher Weise, daß die Ausbildung der Strukturinhomogenität des Faserquerschnitts vermieden wird. Das erste Mittel ist praktisch unanwendbar. Aus Gl. (27) oder (30) ergibt sich, daß zur Erzielung einer Faserfestigkeit von beispielsweise 400 g/100 den. der Fasertiter auf 0,05 den. verringert werden müßte; die für einen so feinen Fasertiter höchstzulässige Spinngeschwindigkeit ergibt sich aus:

$$\log v_{F_1} = 2{,}15 - \frac{0{,}36}{\tau} \qquad (23)$$

zu Bruchteilen von Millimetern pro Minute. Natürlich ist die Gleichung (23), die für das Gebrauchsgebiet aus den Versuchsdaten gewonnen wurde, nicht soweit extrapolierbar, aber soviel ist sicher, daß eine Faser von 0,05 den. nur mit einer Geschwindigkeit gesponnen werden könnte, die weit unter jeder wirtschaftlichen Möglichkeit liegt, ganz abgesehen davon, daß eine so feine Faser schon wegen der unvermeidlichen Unreinigkeiten der Spinnlösung praktisch nicht herstellbar wäre.

Das zweite Mittel bietet mehr Aussicht auf Erfolg. Man kann z. B. in einem zweckmäßig geformten Spinntrichter die Geschwindigkeiten der Faser und des Wassers einander so angleichen, daß bis zur Erreichung des optimalen Zustandes, welcher durch geeignete Wahl der Wassertemperatur an das Trichterende gelegt wird, keine erhebliche Reibung zwischen Faser und Wasser auftritt, so daß die Querschnittsstruktur der Faser bis zum Trichterende homogen bleibt. Außerhalb des Trichters müßte man dann den Faden im optimalen Bereich zwischen Rollen strecken. Es ist allerdings bisher noch nicht gelungen, auf solche Weise ein Faserbündel zu erhalten, dessen Einzelfasern untereinander bezüglich Titer und Struktur gleichmäßig waren (die Schwierigkeit liegt in der geringen Viskosität des optimalen Zustands, die eine gleichmäßige Führung in der unvermeidlich ungleichmäßigen Wasserströmung nicht erlaubt), so daß das Faserbündel als Ganzes keine auffallend hohe Festigkeit aufweisen konnte. Es wurden bei solchen Versuchen jedoch an Einzelfasern Festigkeitswerte von über 500 g/100 den. gemessen, und zwar bei der relativ hohen Bruchdehnung von 8—10%.

An diesen Fäden, die kurz nach ihrer Herstellung samt der Versuchseinrichtung durch Kriegsereignisse verloren gingen, konnten außer den Festigkeitsbestimmungen nur noch Messungen des mittleren Doppelbrechungsindex ausgeführt werden. Er ergab sich zu $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}04$, also nicht sehr viel höher als für normale Fasern von rund 200 g/100 den. Festigkeit, bei denen er in der Gegend von 0,032 liegt. Die sehr hohe Festigkeit kann somit ihre Ursache schwerlich in der nur so wenig verbesserten Orientierung haben, und wir nehmen an, daß bei diesem Verfahren (hohe Zugspannung im optimalen Zustand einer homogenen Faser) im wesentlichen die Packungsdichte erhöht wurde. Man würde damit aus den Ergebnissen dieser Versuche den Schluß ziehen können, daß es mit Hilfe ausschließlich mechanischer Kräfte möglich ist, Packungsdichten zu erzielen, wie sie bei anderen Verfahren (Viskose) nur durch besondere chemische Vorgänge erreichbar sind.

Nach W. Kast könnte man annehmen, daß bei der Herstellung von Viskosefäden die Packungsdichte entscheidend beeinflußt wird durch die implosionsartige Wirkung der Überführung des Xantogenats in Hydratzellulose. Es würde also schon vor der eigentlichen Struktur der Faser eine gewisse

Packungsdichte der mizellaren Struktur erzeugt, die bereits eine ziemlich hohe Festigkeit der Fasern verursacht, bevor die Mizellen wesentlich orientiert werden. Ein solcher Vorgang fehlt beim Bemberg-Verfahren. Bei ihm erfolgt zuerst die Orientierung, welche ihr Höchstmaß bereits unter Anwendung verhältnismäßig geringer Kräfte erreicht (vgl. Abb. 36). Eine Steigerung der Packungsdichte unter Anwendung hoher Zugkräfte findet möglicherweise noch statt, führt aber nicht mehr zu höherer Festigkeit, da diese durch die Inhomogenität der Querschnittsstruktur begrenzt ist.

Diesen grundsätzlichen Unterschied der beiden Verfahren illustriert Kast sehr eindrucksvoll durch die Darstellung der Beziehungen zwischen der azimutalen Halbwertsbreite der A_0-Interferenzen der Röntgenbilder, als Maß für die Orientierung und der Festigkeit, wie sie für die beiden Verfahren Abb. 39 zeigt.

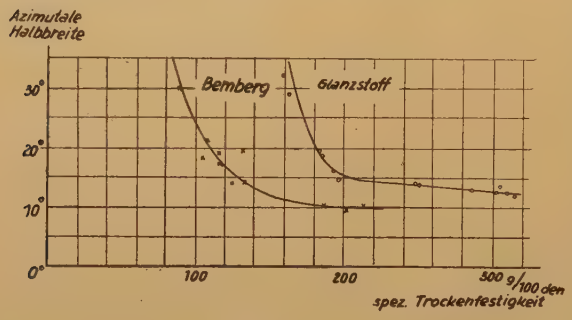


Abb. 39 Die Beziehung zwischen der azimutalen Halbwertsbreite der A_0-Interferenzen und der Festigkeit bei Bemberg- und Viskose-Kunstseide
[W. Kast, L. Flaschner u. E. Winkler, Kolloid-Z. 111, 1 (1948)]

Man sieht, daß bei gleicher Orientierung die Viskose einen Festigkeitsvorsprung von ca. 70 g/100 den. hat, der über den ganzen Verlauf der Kurve erhalten bleibt.

Die Wirkung der Implosion bei der Umsetzung: Xantogenat-Hydratzellulose erhellt auch aus den Festigkeitszahlen für isotrope Fasern. Nach Hermans haben isotrope Xantogenatfäden eine Festigkeit von 120 g/100 den., gegenüber isotropen Kupferseidefäden mit etwa 40 g/100 den. Der Unterschied kann wegen der Isotropie der verglichenen Fasern ausschließlich der verschiedenen Packungsdichte zugeschrieben werden.

Die Viskose hat danach einen in ihrem Chemismus liegenden Vorteil, auf den die Kupferstreckspinnseide verzichten muß, wenn man ihren Chemismus nicht grundsätzlich abändern will. Die Viskose erkauft sich aber diesen Vorteil mit dem gezackten Querschnitt ihrer Außenhaut, der gewisse Oberflächeneigenschaften der Viskose bestimmt, die für den Verbraucher nicht so erwünscht sind wie die Oberflächeneigenschaften der Bemberg-Faser.

Die Anwendung hoher Zugspannung im optimalen Zustand an homogenen Fasern, die ja nach den vorhin beschriebenen Versuchen ebenfalls zu hohen Festigkeiten führen, stößt, wie gesagt, bei der praktischen Durchführung vorerst auf erhebliche Schwierigkeiten. Es sind Versuche imgange (Kast und Hermans), die Packungsdichte durch Messung des kristallinen Anteils zu erfassen unter der Voraussetzung, daß die örtliche Dichte der kristallinen Anteile höher ist als die der amorphen.

VI. Weitere Gesetzmäßigkeiten

1. Die Zuverlässigkeit der Meßergebnisse

Gelegentlich wurde schon darauf hingewiesen, daß die bisher behandelten Gesetzmäßigkeiten z. T. nur ungefähr gültige Sachverhalte darstellen, daß bei Aufstellung von Beziehungen zwischen den mechanischen Größen beim Spinnvorgang manche Einflüsse zunächst unberücksichtigt gelassen wurden, weil sie für die Entwicklung der wesentlichen Gedankengänge ohne Bedeutung waren und den Fluß der Darstellung beeinträchtigt hatten.

Wenn wir nun in diesem letzten Abschnitt in dieser Beziehung einiges nachholen, so geschieht dies einerseits aus dem Grunde, weil dadurch das Verständnis des Spinnvorgangs vertieft wird, andererseits aber, weil die feineren, weniger in die Augen springenden Zusammenhänge ein Urteil bezüglich der Zuverlässigkeit des ganzen Untersuchungsverfahrens zu bilden erlauben.

Es ist selbstverständlich, daß man schon vor Inangriffnahme der Versuche sich durch eine vorläufige Fehlerdiskussion klar zu werden versuchte, ob die Bestimmung der einzelnen Größen überhaupt mit ausreichender Genauigkeit erfolgen konnte, um die daraus gezogenen Folgerungen als einigermaßen sicher betrachten zu können.

An einem Punkt jedoch scheiterte jede Voraussage, nämlich an der Unmöglichkeit, die „wahre" Fasergeschwindigkeit v_F in der Gegend des optimalen Koagulationszustandes exakt zu bestimmen. Wir erinnern noch einmal an die Art der Konstruktion der v_F-Kurve. Aus den gemessenen Größen (Volumen der pro Zeiteinheit aus der Düsenöffnung austretenden Lösung und Durch-

messer der Faser) kann nur die „scheinbare“ Geschwindigkeit gefunden werden, diese allerdings mit einer befriedigenden Genauigkeit. Unbekannt ist aber die Funktion, nach welcher sich das Volumen der Spinnmasse infolge der Diffusion des Lösungsmittels ändert. Mit einiger Sicherheit bekannt ist nur das entsprechende Volumen der Fasermasse am Trichterende. Wir bringen als Abb. 40 noch einmal die Abbildung 2 aus dem Abschnitt II [Kolloid-

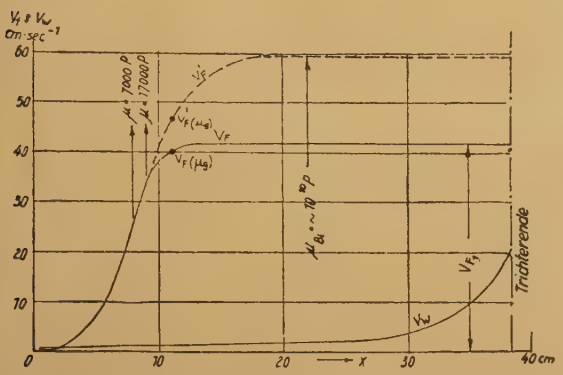


Abb. 40 „Scheinbare“ und „wahre“ Fadengeschwindigkeit mit eingetragenen Werten $v_{F(\mu_g)}$ und $v_{\bar{F}(\mu_g)}$

Z. **111**, 181 (1948)] in der wir nun noch die Stelle bezeichnen, an der die Faser sich im optimalen Zustand μ_g befindet. Wie wir sehen, liegt diese Stelle dort, wo das spez. Volumen der Fasermasse bereits sehr deutlich gegenüber dem der Lösung abgenommen haben muß, denn der entsprechende Punkt auf der Kurve der „scheinbaren“ Fadengeschwindigkeit liegt bereits höher als die Spinngeschwindigkeit v_{F_1}. Der optimale Zustand liegt also auf der Kurve der „wahren“ Geschwindigkeit an einer Stelle, wo ihre Führung der Willkür preisgegeben ist. Wir sagten schon, daß die allgemeine Form der Kurve die Willkür begrenzt und es zeigte sich auch, wenn die Kurven der „wahren“ Geschwindigkeit von verschiedenen Personen unabhängig voneinander gezeichnet wurden, daß die individuellen Unterschiede zu gering waren, um die Gesetzmäßigkeiten zu stören, die aus den mit dieser Kurve zusammenhängenden Größen abgeleitet wurden. Solche Gesetzmäßigkeiten aber werden, besser als eine eigentliche Fehlerdiskussion, ein überzeugendes Bild über die Sicherheit geben, mit denen die in Betracht kommenden Größen bestimmt werden können.

Es kann natürlich möglich sein, daß die Kurve der „wahren“ Fadengeschwindigkeit in dem unsicheren Bereich grundsätzlich anders verläuft, als wir sie zu zeichnen pflegten, daß sie beispielsweise mit einem scharfen Knick in die Horizontale übergeht (abrupter Einsatz des Blaufadenzustands). Dadurch würde der Wert $v_{F(\mu_g)}$ wohl etwas verändert, aber in ähnlicher Weise für alle Versuche, so daß die Gesetzmäßigkeiten dadurch doch nicht wesentlich verändert würden.

2. Die Abhängigkeit einiger mechanischer Größen im optimalen Zustand von der Fällwassertemperatur

Eine der feineren, jetzt zu besprechenden Gesetzmäßigkeiten ist die Abhängigkeit der Größe $v_{F(\mu_g)}$ von der Fällwassertemperatur. In die Abbildung 15 aus Abschnitt III [Kolloid-Zeitschrift **112**, 126 (1949)], die wir hier

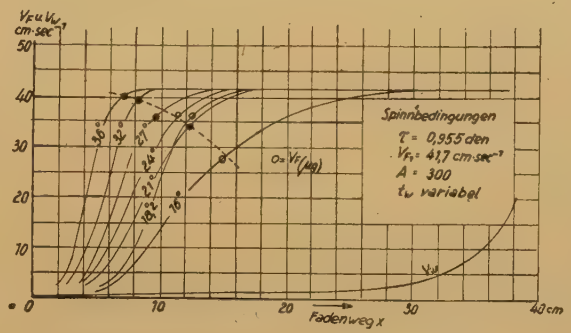


Abb. 41 = Abb. 15 mit eingezeichneten Punkten $v_{F(\mu_g)}$

noch einmal als Abb. 41 bringen, tragen wir die Punkte $v_{F(\mu_g)}$ ein und sehen unmittelbar, daß $v_{F(\mu_g)}$ mit abnehmender Temperatur sinkt. Wir stellen aber auch fest, daß mit abnehmender Temperatur die Zugkraft $f(\mu_g)$ etwas ansteigt, wie das Abb. 42 zeigt; die Folge dieser drei Abhängigkeiten ist ein Gang der Zugspannung $\sigma_{(\mu_g)}$ mit der Temperatur, welcher für eine in besonders wei-

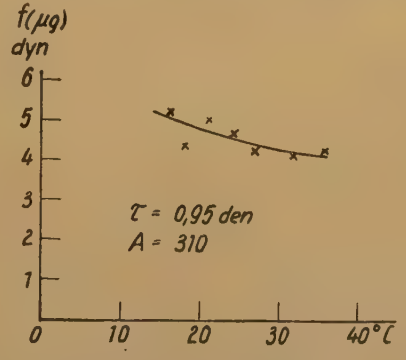


Abb. 42 Die Zugkraft im optimalen Zustand $f_{(\mu_g)}$, abhängig von der Fällwassertemperatur

ten Temperaturgrenzen ausgeführte Versuchsreihe aus Tabelle 9 und Abb. 43 hervorgeht.

Tabelle 9

t_w °C	$\sigma_{(\mu_g)}$ dyn · cm^{-2}
16,4	$4{,}00 \cdot 10^5$
18,2	4,57
21,0	4,50
24,0	4,27
27,0	4,57
32,0	4,90
36.0	4,90

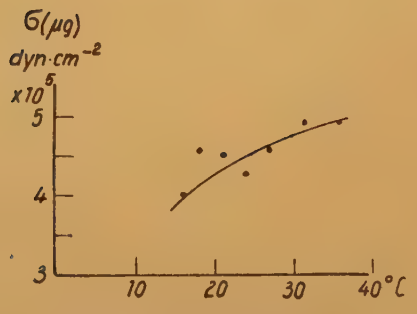


Abb. 43 Die Zugspannung im optimalen Zustand $\sigma_{(\mu_g)}$, abhängig von der Fällwassertemperatur

Wie man erkennt, ist die Gesetzmäßigkeit deutlich, wenn auch die Streuung groß ist. Bedenkt man aber, daß zur Bestimmung der Werte $\sigma_{(\mu_g)}$ die Messung des Faserdurchmessers, die Berechnung der Zugkraft im optimalen Zustand und die Bestimmung des Orts des optimalen Zustands aus der Viskositätskurve erforderlich ist, wobei namentlich die Zugkraftbestimmung eine sehr indirekte Operation ist, so wird man kaum eine größere Genauigkeit der Einzelwerte erwarten können; aber aus der Tatsache, daß sich eine erkennbare Gesetzmäßigkeit überhaupt zeigt, die auch durch andere Versuchsreihen immer bestätigt wurde, darf man schließen, daß die Sicherheit der Ergebnisse füglich den Erwartungen entspricht.

Die Abhängigkeit von $\sigma_{(\mu_g)}$ von der Wassertemperatur muß natürlich berücksichtigt werden, wenn man eine Funktion aufstellen will, wie z. B. die zwischen $\sigma_{(\mu_g)}$ und dem Fasertiter τ. Darauf wurde schon hingewiesen. Die Eliminierung solcher Nebeneinflüsse auf eine bestimmte Funktion wird aber für das praktische Bedürfnis dadurch erleichtert, daß die praktisch möglichen Intervalle der Variabeln ziemlich eng begrenzt sind; in dem genannten Beispiel kommt für jeden einzelnen Fasertiter nur ein schmaler Temperaturbereich für das fabrikationsmäßige Spinnen in Betracht. Man stellt also die Funktion zwischen $\sigma_{(\mu_g)}$ und τ für „angemessene" Temperaturen auf, das heißt für solche, die dem Fasertiter so angepaßt sind, daß der Ort des optimalen Zustands $x_{(\mu_g)}$ immer ungefähr derselbe bleibt.

Betrachtet man nun die in Abb. 29 eingezeichneten Punkte, so sieht man, daß die als Kurve eingezeichnete Funktion:

$$\sigma_{(\mu_g)} = 1{,}9 \cdot 10^4 \cdot v_{F_1} \cdot \tau^{-1/2} \text{ dyn·cm}^{-2}$$

bei den feinsten Fasertitern auffällig unter den Versuchsdaten liegt, obwohl die Kurve auf Grund „angemessener" Temperaturen gezeichnet wurde. Das rührt davon her, daß man die feinsten Titer überhaupt nicht mit „angemessenen" Temperaturen spinnen kann; diese würden nämlich niedriger als 0° C sein; d. h. die bei sehr feinen Fasertitern angewandten Temperaturen liegen grundsätzlich zu hoch, womit wir also auch zu hohe Werte für $\sigma_{(\mu_g)}$ erhalten.

Die Abhängigkeit der Zugspannung $\sigma_{(\mu_g)}$ von der Temperatur kann, wie wir wissen, keine Wirkung auf die Festigkeit haben, wenigstens soweit $\sigma_{(\mu_g)} \gtrless 3{,}5 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} ist. Trotzdem hat die Temperatur eine Wirkung auf die Festigkeit, und zwar nimmt diese mit steigender Temperatur etwas ab. In Abb. 41 stellten wir die Zunahme der Fadengeschwindigkeit im optimalen Zustand $v_{F(\mu_g)}$ mit wachsender Temperatur fest. Anders ausgedrückt bedeutet diese Tatsache, daß, je höher die Temperatur, um so geringer die nach dem optimalen Zustand noch stattfindende Verstreckung der Faser („innere" Nachstreckung) ist. Da diese innere Nachstreckung im wesentlichen die Struktur des Kerns beeinflußt, solange dieser sich noch in einem verhältnismäßig günstigen Koagulationszustand befindet, hat sie vermutlich noch einen gewissen Einfluß auf die Festigkeit der Faser, die demnach in Fällen, wo diese innere Nachstreckung sehr groß ist (bei extrem niedriger Temperatur) höher wird, als sie durch die „originale" Struktur bedingt ist. Die Wirkung ist nicht sehr groß und das Versuchsmaterial zu dürftig, um die Aufstellung einer klaren Gesetzmäßigkeit zu erlauben. Immerhin ergibt sich daraus die für die Fabrikation recht wichtige Erkenntnis, daß sehr niedrige Temperaturen eine gewisse Erhöhung der Festigkeit

zur Folge haben. Sie verlangen natürlich eine größere Trichterlänge, damit die Koagulation im Trichter zu Ende geführt werden kann.

3. Die Zugspannung $\sigma_{(\mu_g)}$ und der Deformationsfaktor A

Es hat sich auch ein Gang der Zugspannung $\sigma_{(\mu_g)}$ mit dem Deformationsfaktor nachweisen lassen, der zwar weder theoretisch noch praktisch von besonderer Bedeutung ist, hier aber deshalb Erwähnung findet, weil er die verhältnismäßig große Sicherheit anzeigt, mit welcher die Bestimmungen der mechanischen Größen ausgeführt werden können; und zwar ist diese Beziehung deswegen besonders interessant, weil ihre Ursache unabhängig von den Versuchsmessungen evident ist. Der Deformationsfaktor hat nämlich einen Einfluß auf das Gewicht der im Trichter befindlichen Faser: Je höher A, je größer also der Querschnitt der Brausenlöcher, desto größer ist das Volumen und damit das Übergewicht der Faser im oberen Teil des Trichters. Dieses Übergewicht ist aber, wenn wir uns an die Konstruktion der Zugkraftkurve, insbesondere der f_g-Kurve (Abb. 4) erinnern, ausschlaggebend für die Höhe der Zugkraft an der Brause. Diese muß also mit wachsendem A steigen. Man wird daher bei einer Versuchsserie, die bei gleichem Fasertiter, gleicher Fällwassertemperatur und gleicher Spinngeschwindigkeit, aber mit verschiedenen Deformationsfaktoren A hergestellt ist, zu erwarten haben, daß die Anfänge der Zugkraftkurven bei verschiedener Höhe von f_b beginnen und dann langsam bis zum Trichterende konvergieren, wo ja ihr Endpunkt, die Zugkraft f_1 der gleiche ist. Im Ort des optimalen Zustands ist daher noch eine deutliche Abhängigkeit der Höhe der Zugkraft vom Deformationsfaktor zu erwarten. Wie die Tab. 10 zeigt, ergibt die Auswertung der Kennlinien einer solchen Versuchsreihe tatsächlich die erwartete Gesetzmäßigkeit. In der Tabelle sind aufgeführt neben dem in weiten Grenzen veränderten Deformationsfaktor A und dem zugehörigen Brausenlochdurchmesser D die Zugkraft an der Brause f_b, die Zugkraft im optimalen Zustand $f_{(\mu_g)}$, die Entfernung des Orts des optimalen Zustands $x_{(\mu_g)}$ (die wegen t_w, τ und v_{F_1} = konst. theorethisch immer genau dieselbe sein sollte), die Zugspannung im optimalen Zustand $\sigma_{(\mu_g)}$ und die Festigkeit F.

Tabelle 10

A	D m/m	f_b dyn	$f_{(\mu_g)}$ dyn	$x_{(\mu_g)}$ cm	$\sigma_{(\mu_g)}$ dyn · cm^{-2}	F g/100 den
930	1,05	2,09	6,5	12,0	$4{,}68 \cdot 10^5$	130
575	0,80	1,70	6,1	11,7	4,48	132
310	0,60	1,04	5,9	10,9	4,00	132
140	0,40	1,01	4,6	10,7	4,30	127
75	0,30	0,42	5,0	10,9	3,55	131

$\tau = 0{,}95$ den
$v_{F_1} = 25$ m · min^{-1}
$t_w = 28°$ C

Abgesehen von ihrem Wert als Kriterium für die fast unerwartet hohe Sicherheit des Meßverfahrens zeigt die dargestellte Gesetzmäßigkeit, daß ein niedriger Deformationsfaktor vorteilhaft für faserbruchfreies Spinnen ist. Es ist ja klar, daß auch $\sigma_{(b'max)}$ um so geringer wird, je niedriger A ist, womit bei sonst gleichen Spinnbedingungen die Gefahr von Faserbrüchen vermindert wird.

4. Zusammenfassende Darstellung der wichtigsten Gesetzmäßigkeiten an Hand von Kurvenblättern

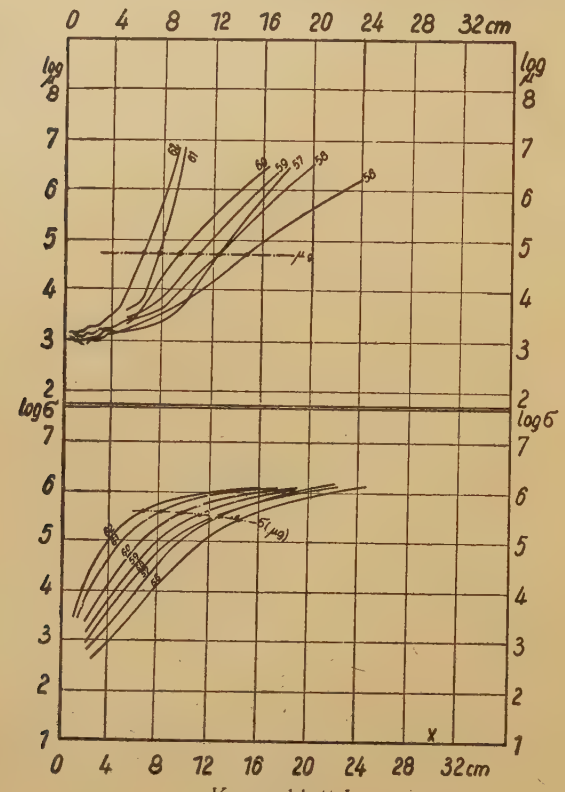
Zum Schluß seien noch die Kurven der mechanischen Größen für einige Versuchsreihen besprochen, bei welcher Gelegenheit einige der gefundenen Gesetzmäßigkeiten in anschaulicher Form noch einmal zusammenfassend rekapituliert werden.

Die Kurvenblätter I und II zeigen die „Kennlinien" (Viskosität und Zugspannung) sowie die Verläufe der Zugkraft und des Geschwindigkeitszuwachses der Fasermasse für eine „Temperaturreihe". Die zu dieser Reihe gehörigen Kurven der Fasergeschwindigkeit waren bereits in Abb. 15 dargestellt.

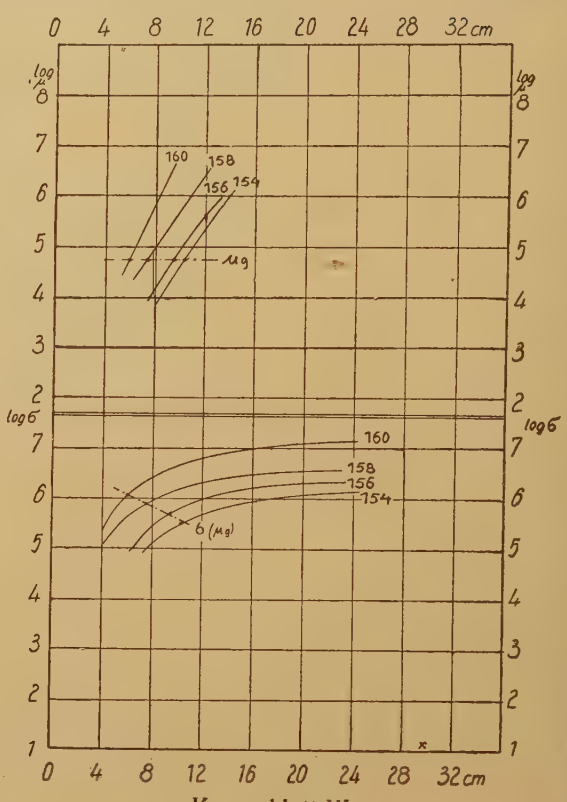
Die Kurven der Viskosität zeigen — wenigstens für einige Versuche — den Viskositätsabfall nach dem Austritt der Lösung aus der Spinndüse und die Schwankungen, welche die Viskosität im Anfang aufweist, ehe die Koagulation einsetzt. Der Einfluß der Temperatur auf die Steilheit der Kurven ist sehr deutlich. Die Zugspannungskurven zeigen die für die Bestimmung des optimalen Zustands erforderliche Eigenschaft, daß ihre Form sehr stark von der Temperatur abhängt, während ihre Endwerte am Trichterende dieselben sind. Der optimale Zustand ist in beiden Kurvenscharen vermerkt; seine Lage im Spinntrichter ist von der Temperatur abhängig, wie das in der Gleichung (17) bzw. Abb. 8 ausgedrückt ist. Wenn man z. B. für bestimmte Zwecke den optimalen Zustand an einem bestimmten Ort im Trichter haben will, kann man diesen nach Gl. (17) berechnen: Es ist, da $\log \mu_g = 4{,}75$ ist:

$$x_{(\mu_g)} = \frac{\tau \cdot v_{F_1} \cdot 3{,}4}{\zeta} \text{ cm} \quad (v_{F_1} \text{ in m min}^{-1}) \qquad (32)$$

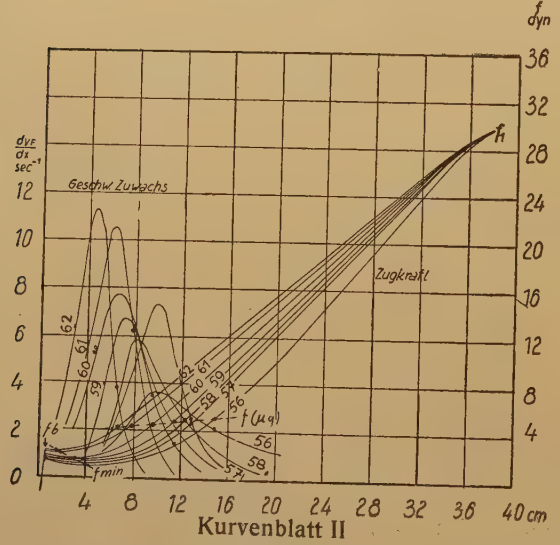
Bei den Zugspannungskurven erkennt man das leichte Absinken von $\sigma_{(\mu_g)}$ mit sinkender Temperatur (Tab. 9). Die Kurven der Zugkraft zeigen, wie mit wachsender Temperatur die Zugkraft an der Brause f_b und das Minimum der Zugkraft steigt und letzteres sich nach der Brause zu ver-



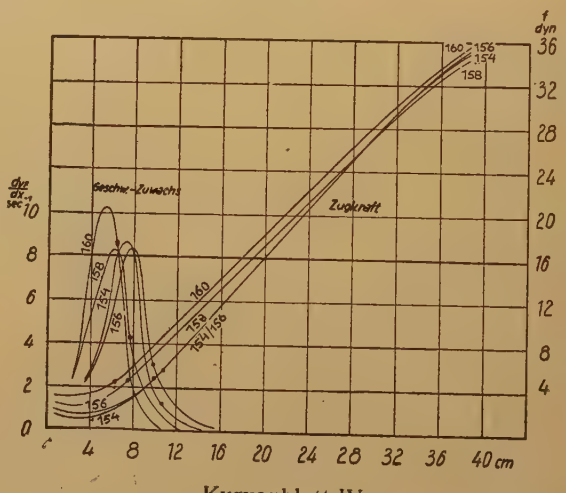
Kurvenblatt I



Kurvenblatt III



Kurvenblatt II



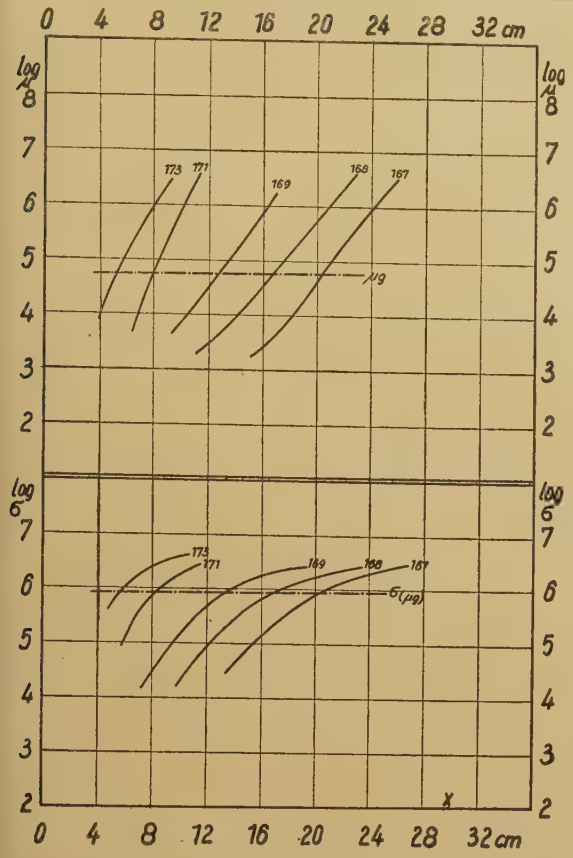
Kurvenblatt IV

I und II
Temperatur-Reihe bei v_{F_1}, A und τ konstant
Versuchsdaten:

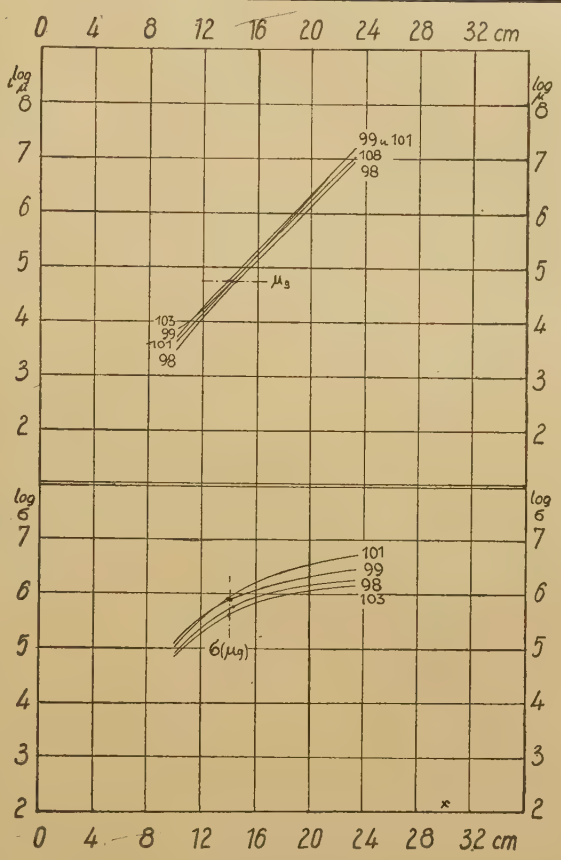
Nr.	τ den	v_{F_1} m · min^{-1}	A	t_w °C	f_1 dyn
56	0,95	25	310	16,4	30,0
57	0,95	25	310	18,2	30,0
58	0,95	25	310	21,0	30,0
59	0,95	25	310	24,0	30,0
60	0,95	25	310	27,0	30,0
61	0,95	25	310	32,0	30,0
62	0,95	25	310	36,0	30,0

III und IV
Fasertiter-Reihe bei v_{F_1} = konst.

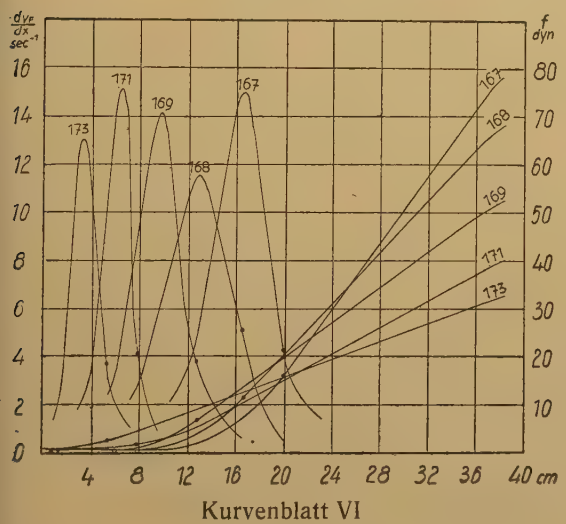
Nr.	τ den	v_{F_1} m · min^{-1}	t_w °C	f_1 dyn	$\sigma_{(\mu_g)}$ dyn · cm^{-2}
154	2,22	25	42,5	35,4	$3{,}23 \cdot 10^5$
156	1,11	25	27,3	35,8	5,10
158	0,55	25	18,0	34,1	8,20
160	0,35	25	18,0	35,3	17,64



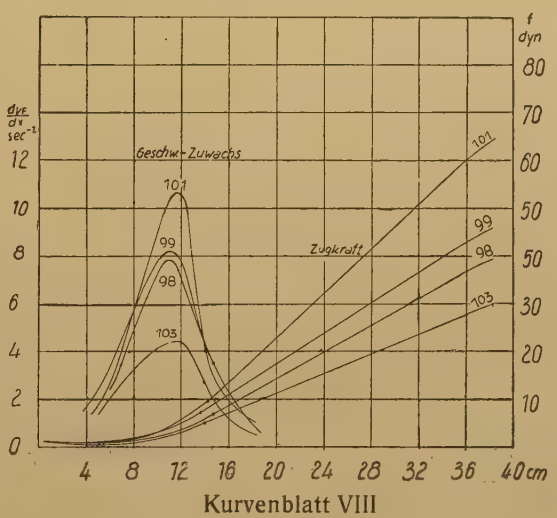
Kurvenblatt V



Kurvenblatt VII



Kurvenblatt VI



Kurvenblatt VIII

V und VI

Fasertiter-Reihe mit veränderter Spinngeschwindigkeit für $\sigma_{(\mu_g)}$ = konst.

Nr.	τ den	v_{F_1} m · min^{-1}	f_1 dyn	$\sigma_{(\mu_g)}$ dyn · cm^{-2}	t_w °C
167	2,22	60	78,6	$8{,}5 \cdot 10^{-5}$	49
168	1,67	52	68,3	7,35	45
169	1,11	42	52,3	7,00	34
170	0,95	39	51,4	7,00	34
171	0,55	30	40,0	6,65	20
172	0,45	26	33,9	8,50	15

VII und VIII

Geschwindigkeitsreihe mit konstantem Fasertiter und „angemessenen" Temperaturen.

Nr.	τ den	v_{F_1} m · min^{-1}	t_w °C	$x_{(\mu_g)}$ cm	f_1 dyn	$\sigma_{(\mu_g)}$ dyn · cm^{-2}
103	1,11	23,3	17,5	14,1	29,7	$4{,}15\ 10^5$
98	1,11	35,0	30,0	14,4	39,2	5,76
99	1,11	40,0	34,0	13,8	46,0	7,25
101	1,11	50,0	40,5	14,0	64,7	8,90

lagert. Je höher die Temperatur desto früher kann die Zugkraft vom Aufwickelorgan her an der früher verfestigten Faser angreifen, das an der Brause hängende Gewicht der Faser wird geringer (daher steigt f_b und f_{min}) und umso früher steigt die Geschwindigkeit der Faser, so daß die Reibungskraft früher einsetzt. Bis zum Trichterende sind alle diese Unterschiede ausgeglichen, denn die Dichte und Viskosität des Wassers nimmt mit steigender Temperatur ab. Der vollständige Ausgleich (gleicher Wert von f_1 bei allen Temperaturen) ist natürlich von der zufälligen Wahl der Trichterlänge bedingt; mit anderen Trichterlängen würden auch die Werte der Zugkraft am Trichterende verschieden sein.

Auch in den Kurven der Zugkraft sind die Punkte für den optimalen Zustand eingezeichnet; man erkennt das leichte Absinken der Zugkraft in diesem Zustand mit steigender Temperatur.

Die Form der Kurven des Zuwachses der Fadergeschwindigkeit bietet nichts bemerkenswertes. Sie sind die Ableitung der Geschwindigkeitskurven nach dem Fadenweg und ihre Eigenschaften können schon aus diesen abgelesen werden. Es wäre vielleicht zu sagen, daß die Temperatur sowohl den Ort des Maximums dieser Kurve nach der Brause zu verschiebt, als auch die Höhe des Maximums beeinflußt.

Kurvenblatt III und IV. Die beiden Blätter stellen die Kurven einer „Fasertiterreihe" bei konstanter Spinngeschwindigkeit und mit ungefähr „angemessenen" Temperaturen dar. Dies drückt sich schon in der engen Lage der Viskositätskurven aus, die bei voll „angemessenen" Temperaturen überhaupt zusammenfallen müßten. Für die beiden feinsten Titer konnten diese aus den besprochenen Gründen nicht angewandt werden, so daß deren Kurven nach links verlagert sind.

Die Beziehung zwischen $\sigma(\mu_g)$ und dem Fasertiter ist aus der schrägen Linie zu erkennen, welche die $\sigma(\mu_g)$-Punkte auf den Kurven verbindet.

Die Kurven der Zugkraft sind unwesentlich verschieden. Die etwas stark auffallende Verschiedenheit der Werte f_b scheint auf Zufällen zu beruhen, da sich bei der Verarbeitung des gesamten Versuchsmaterials keine klare Gesetzmäßigkeit zwischen der Zugkraft an der Brause und dem Fasertiter herausgestellt hat. Auch die Kurven des Zuwachses der Fadengeschwindigkeit sind ziemlich gleich und liegen wegen der ungefähr „angemessenen" Temperaturen etwa an der gleichen Stelle mit Ausnahme für die beiden feinsten Titer.

Die Blätter V und VI dagegen stellen die Verhältnisse dar für eine „Fasertiterreihe", bei welcher durch Veränderung der Spinngeschwindigkeit die Zugspannung im optimalen Zustand $\sigma(\mu_g)$ konstant gehalten wird. Die Temperaturen können in diesem Fall unmöglich mehr „angemessen" sein, da die übrigen Spinnbedingungen (v_F, und τ) noch erheblich größere Temperaturintervalle erfordern würden, die erst recht nicht realisierbar sind. Daher liegen die Viskositätskurven weit auseinander und natürlich auch die Orte des optimalen Zustandes. Bei den Kurven der Zugkraft sieht man den Einfluß der veränderten Spinngeschwindigkeiten im ganzen Verlauf. Die hohe Geschwindigkeit und verhältnismäßig niedrige Temperatur des dicksten Titers hält die Kurve am Anfang auf sehr niedrigen Werten; gegen das Trichterende zu wird sie dann wegen der starken Reibung bei der zwar spät einsetzenden, aber zu hohen Werten führenden Erhöhung der Fadengeschwindigkeit sehr steil. Das umgekehrte gilt für den feinsten Titer.

Die Blätter VII und VIII zeigen die Wirkung der Veränderung der Spinngeschwindigkeit beim gleichen Fasertiter und wirklich „angemessenen" Temperaturen, welche bei dieser Reihe vorher nach Gl. (17) bzw. (32) zwecks Erzielung gleicher Koagulationsverläufe im voraus berechnet waren.

Die Viskositätskurven sind praktisch alle gleich, die Kurven der Zugspannung liegen übereinander, was aber bei der Darstellung in logarithmischer Skala nicht gut zur Geltung kommt. Man sieht das besser aus den Kurven der Zugkraft, die bei gleichem Anfang immer weiter auseinanderstreben. Der Einfluß der Spinngeschwindigkeit auf die Höhe des Maximums des Geschwindigkeitszuwachses ist ebenfalls sehr deutlich.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, wie mit Hilfe der von G. Bozza aufgestellten Gleichungen für die Streckung einer plastisch-viskosen Masse und für die Reibungskraft dünner in Wasser bewegter Fäden durch Ausmessung des Faserprofils spinnender Fäden und Messung der an den Fäden am Ende des Spinntrichters wirkenden Zugkraft die Verläufe der mechanischen Größen beim Spinnvorgang des Kupferoxydammoniak-Zellulose-Streckspinnverfahrens ermittelt werden können.

Unter den mechanischen Größen sind von besonderer Wichtigkeit die als „Kennlinien des Spinnvorgangs" bezeichneten Verläufe der Viskosität der Fasermasse als Maß für den Koagulationszustand und der an der Faser angreifenden Zugspannung. Sie bestimmen das Zustandekommen der für die textilen Eigenschaften der fertigen Faser maßgebenden Faserstruktur.

Auf Grund einer größeren Anzahl von Versuchen, bei welchen die Kennlinien und andere mechanische Größen wie Fadergeschwindigkeit, Zugkraft und Beschleunigung in ihren Verläufen von der Spinndüse bis zum Trichterende ermittelt wurden, konnten außer einer Reihe von Gesetzmäßigkeiten zwischen dem Spinnregime, den textilen Eigenschaften der Fäden und den Spinnbedingungen die Ursachen gefunden werden, welche die Spinngeschwindigkeit und die Festigkeit der Fäden beim Spinnverfahren begrenzen.

Die Ursache der Begrenzung der Spinngeschwindigkeit liegt darin, daß sowohl bei steigender Spinngeschwindigkeit als auch bei abnehmendem Fasertiter infolge der Zwangsläufigkeit des Spannungsverlaufs im Trichter die Zugspannung ansteigt an einer Stelle, wo die Viskosität der Fasermasse und damit ihre Reißfestigkeit noch sehr niedrig ist

und die Erhöhung der Zugspannung über ein gewisses Maß hinaus zum Abreißen der Fasern führt. Grundsätzlich ist die Möglichkeit gegeben, durch geeignete Formgebung der Spinnapparatur und zweckentsprechende Wasserführung die für die normale Anordnung gültige Grenze beliebig weit hinauszuschieben.

Der Fragenkomplex, welcher das Zustandekommen der Faserstruktur und die von ihr abhängenden textilen Eigenschaften der fertigen Fäden, insbesondere ihre Reißfestigkeit und Bruchdehnung im Zusammenhang mit den Spinnbedingungen behandelt, führte zunächst zu der wichtigen Feststellung, daß es im Verlauf der Koagulation einen bestimmten „optimalen" Zustand gibt, in welchem der Faser durch Spinngeschwindigkeit und Fasertiter eine Struktur aufgeprägt wird, welche die Festigkeit des fertigen Fadens eindeutig bestimmt. Der optimale Zustand ist durch die über den Faserquerschnitt gemittelte Viskosität von 56500 Poisen gekennzeichnet.

Die Tatsache ferner, daß die im optimalen Zustand erzeugte Struktur eine eindeutige, ungefähr lineare Funktion der Zugspannung in diesem Zustand nur bei sehr niedrigen Werten dieser Zugspannung ist, bei höheren Werten aber nur noch vom Fasertiter und nicht mehr von der Zugspannung bestimmt wird, macht die Annahme erforderlich, daß die Faserstruktur ungleich über den Faserquerschnitt verteilt sein muß mit einem Gradienten von der Faserhaut zur Faserachse. In der Faserachse selbst ist die Spinnmasse im optimalen Zustand wahrscheinlich noch isotrop. Diese Struktur bleibt jedoch nicht bestehen, sondern wird im Verlauf des Spinnvorgangs vom optimalen Zustand bis zum Trichterende umgewandelt, indem unter der Einwirkung der weiter steigenden Zugspannung die hochstrukturierten äußeren Schichten reißen, während das Innere orientiert und verdichtet wird, mit dem Erfolg, daß der Faserquerschnitt am Trichterende nahezu homogen strukturiert ist, jedoch dieselbe „mittlere" Struktur aufweist, wie im optimalen Zustand.

Diese Strukturumwandlung muß vor allem aus dem Verhalten der Bruchdehnung geschlossen werden. Eine Reihe von Eigenschaften der Bembergkunstseide und von Beobachtungen an Fasern steht mit dieser Vorstellung im Einklang, so der runde Faserquerschnitt, der matte Glanz, die rauhe Oberfläche und die Neigung zu Shafemarks; ferner die Messungsergebnisse der radialen Verteilung des Doppelbrechungsindex und die Auswertung von Röntgendiagrammen.

Die Begrenzung der Festigkeit der Kupferstreckspinnseide ist somit durch die Querschnittsinhomogenität der Faser im optimalen Zustand bedingt, welche ihrerseits eine Folge der Reibung zwischen Wasser und spinnender Faser ist. Die Bedingungen zu ihrer Vermeidung können präzisiert werden; die praktische Durchführung stößt auf Schwierigkeiten. Versuche haben jedoch bewiesen, daß bei Vermeidung dieser Reibung und Anwendung entsprechend hoher Zugspannung, aber ohne jede Veränderung des Chemismus des Regenerationsverfahrens, sehr hohe Festigkeiten erzielt werden können (an Einzelfasern bis zu ca. 500 g/100 den. gemessen), so daß also grundsätzlich eine gut orientierte und verdichtete Struktur der Fasern aus Kupferoxydammoniakzellulose-lösung mit rein mechanischen Mitteln hergestellt werden kann.

Es wurde endlich noch eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten besprochen, die einen tieferen Einblick in den Mechanismus des Spinnregimes gestatten.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/L

Biegungsversuche an Einzelfasern*)

Von F. H. Müller, Marburg/Lahn

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Mai 1949)

Üblicherweise bestimmt man, um das mechanische Verhalten eines Materials insbesondere bei fadenförmigen Proben zu erfassen, zunächst das Spannungs-Dehnungsdiagramm mit einem Zerreißapparat. So wurde auch bei Einzelfasern als erstes die Aufnahme derartiger Diagramme durchgeführt. In der Praxis, d. h. bei den natürlichen Beanspruchungen der Fasern im Gewebe z. B., dürfte jedoch in mechanischer Hinsicht wesentlicher eine solche auf Biegung und eventuell auch auf Torsion in Frage kommen. Während die letztere Prüfung inzwischen ebenfalls schon in Textillaboratorien Eingang gefunden hat

*) Mechanische Kreisprozesse, mechanische Messungen an Fasern II.

(Messung der Drehzahl bis zum Bruch), wurden die Versuche mit Biegebeanspruchungen an Einzelfasern, abgesehen von der Messung der Knickbruchfestigkeit[1]) noch nicht in das Prüfungsprogramm aufgenommen.

Bei solchen Versuchen handelt es sich um eine sehr subtile Angelegenheit. Die dabei zu messenden Kräfte sind außerordentlich gering, die Herstellung reproduzierbarer Verformungen erscheint sehr schwierig und heikel. Immerhin hat die Untersuchung der Knickbruchzahlen[2]) schon gezeigt, daß mit Hilfe derartiger Verformungen Einflüsse zu erfassen sind, die man mit den anderen Prüfmethoden, vor allem am Dehnungs-Spannungs-Diagramm, nicht oder nur schwer erkennt. Bei der Bestimmung der Knickbruchzahl wurde ein Gerät der Papierprüfung, der Falzzahlmesser, weiterentwickelt. Die wesentliche Schwierigkeit bestand in der Herstellung definierter Krümmungen, da ja wegen der Kleinheit und geringen Dicke der Objekte sehr kleine Krümmungsradien in Frage kommen[3])[4]).

Die Behandlung einer Probe bis zum Bruch ist, wie immer bei Zerreißversuchen, als das Ende eines Prozesses anzusehen, dessen Verfolgung im Einzelnen weitere Auskünfte erwarten läßt. Aus diesem Grunde besonders schienen uns Versuche in der hier beschriebenen Richtung lohnend. Wenn nun auch die Entwicklung seinerzeit zunächst nur bis zur Konstruktion eines Apparates und der Aufnahme einiger weniger Probekurven mit diesem geführt haben — die seinerzeitigen Verhältnisse und die übrigen Arbeiten gestatteten nicht, auch hier noch Serienmessungen durchzuführen[5]) — so mögen wenigstens dieses Gerät kurz beschrieben und die dabei gewonnenen Erfahrungen im folgenden mitgeteilt werden, damit sie bei etwaiger Wiederaufnahme solcher Untersuchungen zur Verfügung stehen und für die Weiterentwicklung der apparatellen Technik als Hinweis dienen können.

Was bietet die Verfolgung der Biegeverformung gegenüber der Dehnung Neues? Ein runder Vollstab wird bei einer Biegung auf einer Seite gedehnt, auf der anderen gestaucht. Die Mittelfaser, die neutrale Faser, bleibt unberührt. Die Dehnungsbeträge sind bei größeren Krümmungswinkeln und kleineren Krümmungsradien prozentual sehr erheblich. Materialien, die derartige Dehnungen

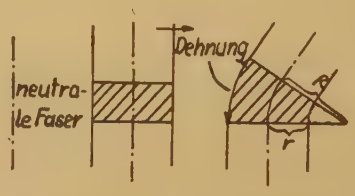


Abb. 1 Biegung eines Stabes. Die erforderliche (reversible) Dehnung bezw. Stauchung beträgt:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{R+r}{R} = 1 \pm \frac{R}{r}$$

Der maximal erlaubte Krümmungsradius R bei einer völlig reversiblen Biegung für eine Faser von rundem Querschnitt und dem Durchmesser 2r richtet sich also nach dem höchsten Wert $\frac{\Delta l}{l}$, für den die Verformung noch rein elastig ist.

nicht reversibel aushalten, werden bei mehrfacher Hin- und Rückkrümmung keine lange Lebensdauer besitzen. Ein günstiges Baumaterial für textile Fasern wird also eine hohe Verformbarkeit aufweisen müssen, ohne Verfestigungserscheinungen zu zeigen[6]). Aus diesem Grunde sind z. B. Metalle nicht besonders gut geeignet[7]). Anorganische Gläser, Quarz verhalten sich zwar weitgehend rein elastisch, doch ist ihre geringe maximale Dehnung ein Grund, ebenfalls ihre Brauchbarkeit im Vergleich zu den organischen Materialien zum Beispiel zu verringern[8]). An sich würde kautschuk-elastisches Material sehr günstig sein, wenn die zweite Forderung an eine Faser, nämlich das Bestehen einer gewissen Festigkeit, gleichzeitig verwirklicht wäre. Diese Betrachtungen zeigen sofort, daß

[1]) E. Franz, F. H. Müller und E. Schiebold, Kolloid-Z. **108**, 233 (1945).

[2]) H. Böhringer, Melliands Textilber. **1943**, Nr. 2 und 3.

[3]) Einen wesentlichen Einfluß hat z. B. auch, wie die Praxis zeigte, die gewählte Vorlast: Böhringer, l. c.

[4]) Die Knickbruchzahlen streuen sehr stark. Doch wird die Unsicherheit infolge dieser Streuung durch die besonders hohe Empfindlichkeit auf Änderung der Biegeeigenschaften mehr als ausgeglichen (s. Arbeit IV dieser Reihe, diese Zeitschr. demnächst).

[5]) Die Versuche wurden zunächst mit nur geringen Hilfskräften aufgenommen, und fanden in den Jahren 1941—43 unter den eine reine Grundlagenforschung erschwerenden Verhältnissen statt. Für die Unterstützung bei ihrer Durchführung danke ich auch an dieser Stelle Herrn Dr. E. Franz.

[6]) Ausführlich diskutiert bei Franz, Müller, Schiebold, l. c. Vgl. hierzu auch L. Hermanns, Textile Res. J. **19**, 61 (1949).

[7]) In den meisten Fällen wird bei Biegung die Plastizitätsgrenze überschritten.

[8]) Dies wird nur dann kritisch, wenn der Biegungsradius im Vergleich zu der Dicke der Faser zu klein wird. Sehr dünne Fasern aus Glas können also, wie die Praxis gezeigt hat, brauchbar für praktische Zwecke sein.

günstige Verhältnisse besonders dann erzielt werden können, wenn ein kristalliner Anteil für die Zugfestigkeit sorgt, andererseits aber ein amorpher Anteil für die Möglichkeit der Biegeverformung. Es spielt dabei keine Rolle ob letztere durch ein teilweises Gleiten der Kristallite[9]), durch eine weitgehend reversible Möglichkeit der Streckung oder Stauchung amorpher Zwischengebiete[10]) oder durch Einbau von genügend beweglichen Kettenteilen in das Gitter der Kristallite selbst[11]) erzielt wird. Die zusammenfassende Diskussion soll nach Vorlage des gesamten Untersuchungsmaterials erfolgen[11]).

Im Gegensatz zur reinen Zugbeanspruchung ergibt eine Biegung die zwangsweise Zurückführung auf den Ausgangszustand. Diese Tatsache ist wesentlich, weil eben stets auch plastische Verformungen bei den Materialien auftreten werden[12]). Rein elastische Verformungen würden in jeden Fall vollkommen reversibel verlaufen. Bei einer teils plastischen Verformung erhält man die bei einer Biegung einer Richtung hineingesteckte Arbeit beim Zurückbiegen nicht vollständig zurück. Man muß im rein plastischen Falle sogar dieselbe Arbeit aufwenden, um den Ausgangszustand wieder herzustellen. Diese „verlorene Arbeit" erscheint wieder in der Form von Wärme und Strukturzerstörung. Damit wird verständlich, daß eine genügende Anzahl von mechanischen Kreisprozessen, auch bei kleinen Amplituden, schließlich zum Bruch führen muß, und zwar wird dies umso rascher geschehen, je geringer der Anteil an Wärme im Vergleich zum Anteil an Strukturzerstörung sein wird[13]).

Biegebeanspruchungen treten auch bei der Bestimmung der Knoten- und Schlingenfestigkeit auf. Abgesehen davon, daß diese Prüfungen der Praxis in vielen Fällen gut angepaßt sind, stellten sie ein komplexes Zusammenwirken verschiedenster Faktoren dar. In ihnen wird aber auch, wie bei der gewöhnlichen Bestimmung der Zerreißfestigkeit und im Gegensatz zur Dauerfestigkeit und Knickbruchzahl der Prozeß in einem kontinuierlichen Gang zu Ende geführt. Damit ist eine starke Streuung zu erwarten, denn in allen diesen Fällen spielen die zufälligen Fehlbaustellen eine wesentliche Rolle. Es ist also eine ausgiebige Statistik notwendig, um brauchbares Untersuchungsmaterial zu erhalten, zumal schon wegen der Titerschwankung eines Fasergutes (Ungleichmäßigkeit) eine gewisse Statistik unerläßlich bleibt.

Wenn es also gelingt bei einer einzigen Hin- und Rückbiegung die hineingesteckte Arbeit zu bestimmen, so gibt dies neue Aussagen. Man erhält eine Trennung des elastischen und plastischen Verformungsanteils, die zwar über das Dehnungsdiagramm mit Be- und Entlastung ebenfalls möglich ist, aber nicht in theoretisch so klarer Weise. Läßt sich die Gesamtzerreißarbeit irgendwie abschätzen, so würde aus ihr und der Knickbruchzahl außerdem die exakte Aufteilung der verlorenen Arbeit in einen Anteil von Reibungswärme und einen zweiten der Strukturzerstörung möglich sein.

Meßtechnisch wird man die für eine Durchbiegung notwendige Kraft als Funktion einer die Verformung charakterisierende Größe erhalten, z. B. die Kraft als Funktion des Biegewinkels. Hat man es mit vollkommen reversiblen Prozessen zu tun, so werden die Kurven für den Hin- und Rückgang sich decken. Liegen teilweise plastische Vorgänge vor, so erhält man Schleifen. Bei Wahl passender Koordinaten, zum Aufzeichnen der Diagramme (z. B. Abszisse: Deformation als Länge, Ordinate: Kraft zu dieser Deformation)[14]) ergibt der Flächeninhalt der Schleife

[9]) Vermutlich bei Naturseide der Fall.

[10]) Zellulosefasern, insbesondere regenerierte. Bei den Naturzellulosefasern sorgt die submikroskopische Struktur dafür, daß die amorphen Bereiche kaum gestreckt oder gestaucht werden, sondern im wesentlichen nur gebogen werden. (Franz, Müller, Schiebold l. c.)

[11]) Hier ist besonders an die Polyamidfasern gedacht.

[11a]) Derartige Zusammenhänge werden offensichtlich durch die neueren Erkenntnisse auf dem Gebiet der Faserforschung so nahe gelegt, daß sie von verschiedenster Seite analoge Betrachtungen auslösen. Diese gilt besonders hinsichtlich des notwendigen Zusammenwirkens von amorphen und kristallinen Bereichen, der Auswirkung der besonderen nativen Struktur u. a. Man vergleiche hierzu z. B. das dem Verf. gerade eben zur Kenntnis gekommene Buch: Fibre Science von Preston, (Manchester 1949).

[12]) Vgl. hierzu auch Arbeit V dieser Reihe. Dieser Gesichtspunkt stellt zugleich den Zusammenhang zu den Messungen an makroskopischen Materialproben in Bezug auf elastische Dispersion her. (I. Mitteilg. Z. Elektrochem., im Erscheinen.)

[13]) Vgl. hierzu die Messungen von Zugermüdungswiderständen (Böhringer l. c.). Die Reißfestigkeit sinkt bekanntlich ebenfalls ab, wenn man den Reißvorgang nicht in einem kontinuierlichen Prozeß zu Ende führt, sondern viele Be- und Entlastungen einschaltet (Unterschied zwischen Zerreiß- und Dauerfestigkeit).

[14]) Das Produkt beider Koordinaten muß die Dimension Energie haben.

unmittelbar die in Wärme und Strukturzerstörung umgesetzte Energie. Die in Abb. 2 gestrichelte Fläche zur Schleifenfläche gibt das Verhältnis der elastischen zur verlorenen

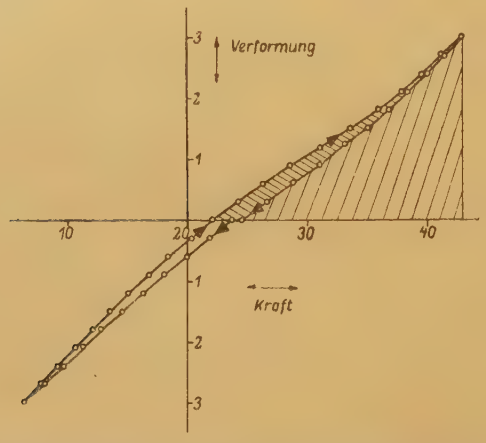


Abb. 2 Sehr langsam, in kleinen Schritten umfahrene Schleife (Methode der Biegung gemäß Abb. 4). Länge der Faserprobe 2 mm, Material: Lanusa, Zimmertemperatur, normale Feuchtigkeit.

Arbeit an. Es ist also klar, daß die Schleifen für die normalen Fasertypen sehr eng ausfallen werden. Große Schleifen würden auf raschere Zerstörungen bei Biegebeanspruchungen schließen lassen und damit besonders bei relativ ungeeignetem Fasermaterial auftreten[14a]). Der Idealfall ist andererseits der Schleifeninhalt 0, weil dies bedeutet, daß die Biegung vollkommen elastisch und reversibel erfolgt. Da mit zunehmender Verformung der plastische Anteil an der Verformung wächst, wird man bei kleinen Verformungen schmale Schleifen, bei größeren breite Schleifen erwarten[14b]).

Es war nun die Frage, ob Messungen an Einzelfasern überhaupt so weit getrieben werden können, daß man diese Effekte erfaßt. Erst dann läßt sich daran denken, auch die Änderung der Schleifenform bei Variation der äußeren Bedingungen, z. B. der Temperatur und relativen Feuchtigkeit und nach irgendwelchen Vorbehandlungen der Fasern zu untersuchen. Dabei würde erst diese weitere Fragestellung das Gebiet in seinem vollen Wert erschließen.

Die auftretenden Kräfte sind außerordentlich klein. Um sie zu messen, wurden Federsysteme von sehr geringer Rückstellkraft verwendet und die übliche Ablesung mittels Lichtzeiger angewandt. Als Federsysteme bewährten sich die in Taschenuhren eingebauten Unruh-Spiralfedern, insbesondere deren feinste Typen.

Die 2. Schwierigkeit bestand in der Herstellung einer reproduzierbaren Verformung einer Einzelfaser. Sie war wesentlich eine Frage der Klemmung dieser Faser, und der geometrischen Definition der Verformung selbst. Wir haben drei verschiedene Anordnungen ausprobiert. Die Abb. 3—5 geben eine schematische Darstellung dieser Untersuchungsmethoden. In allen drei Anordnungen trägt eine horizontal liegende, in

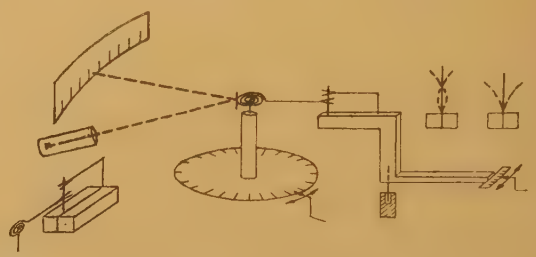


Abb. 3 1. Apparatur, Methode der Biegung mit und ohne Gegenauflage

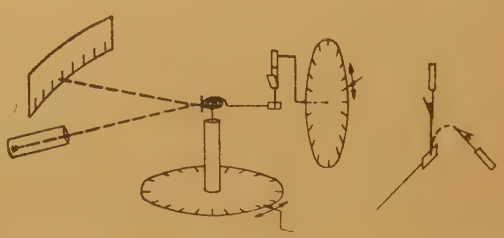


Abb. 4 2. Apparatur, Methode der Biegung durch Drehung.

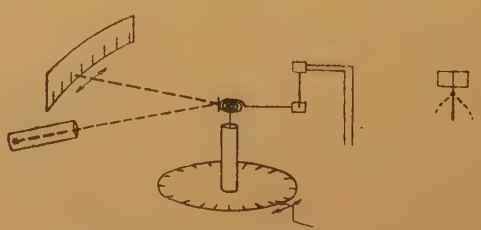


Abb. 5 3. Apparatur, Methode der Doppelbiegung (ähnlich elastischer Dispersion F. H. Müller l. c.)

360° geteilte Scheibe, deren Stellung gegenüber einem Fixierpunkt abgelesen werden kann, an ihrer Achse die Spiralfeder. Auf diese ist auf einer Seite ein sehr kleiner Spiegel (Durchmesser 1 mm), an der gegenüberliegenden, dem Ende der Feder ein Drähtchen als Hebel zur Übertragung der Kraft oder Verformung angebracht. Die Optik des Lichtzeigers ist bekanntlich leicht so einzurichten, daß dieser Spiegel trotz seiner

[14a]) Die hier gemessene Faser hat in der Tat ziemlich niedrige Knickbruchzahlen.

[14b]) s. dagegen Legende zur Abb. 7. Offenbar ist hier schon die Verformung für die kleinere Schleife über das Elastische wesentlich hinausgehend.

Kleinheit ein lichtstarkes Bild liefert. In der 1. Anordnung endete der auf der Spiralfeder sitzende Hebel in eine Gabel, in welche die zu untersuchende Einzelfaser zu liegen kommt. Die Einzelfaser selbst ist mit einer Klemme an ein Hebelsystem befestigt, das wiederum definierte Verschiebungen der Faser nach rechts oder links gestattet. Die Verformung ist eine Biegung der Faser oder bei doppelter Einspannung eine Durchbiegung. Man kann nun folgendermaßen messen: Man verschiebt den die Faser tragenden Hebel um eine gegebene Strecke, z. B. um 1, 2 oder 5 mm und sieht nach, um welchen Winkel man den die Spiralfeder tragenden Teilkreis drehen muß, um den Lichtzeiger an seiner Ausgangsstelle zu halten. Diese Verschiebungen werden in einem bestimmten Rhythmus, beispielsweise alle 10 oder 15 Sekunden vorgenommen und die dabei auftretenden Werte notiert. Ein Meßbeispiel zeigt die Abb. 6.

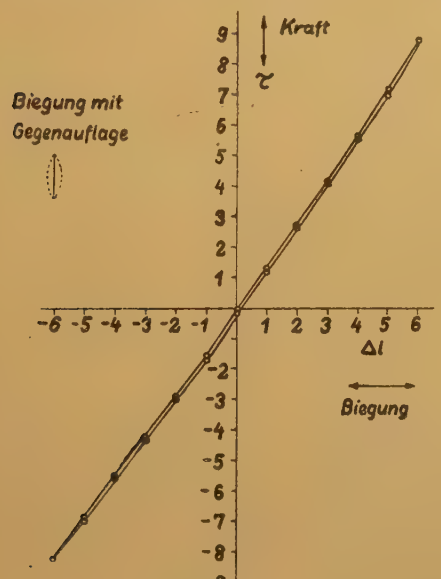


Abb. 6 Schleife bei Biegung mit Gegenauflage, Lanusa-Faser, 20°C, normale Feuchtigkeit

Da die Fasern leicht aus den Zangen herausgleiten, wurde ein zweites Verformungssystem ausprobiert, das in Abb. 4 skizziert ist. Der Hebel rechts wurde durch eine zweite, in ihrer Drehung meßbare Scheibe ersetzt, die eine kleine Einspannklemme trug. Hierzu diente ein Schoppersches Vorspanngewicht. Das andere Ende der zu prüfenden Faser war mit passendem Klebstoff (Cohäsan) an ein kleines des Spiralfederzeigers angeheftet. Die Verformung entspricht einer Biegung. Wieder wurden beide Scheiben in bestimmtem zeitlichen Rhythmus bewegt, die eine rechte in definierten Stufen, die linke so nachgestellt, daß der Lichtzeiger auf 0 stand und die zusammengehörenden Werte aufgetragen. Abb. 7 gibt

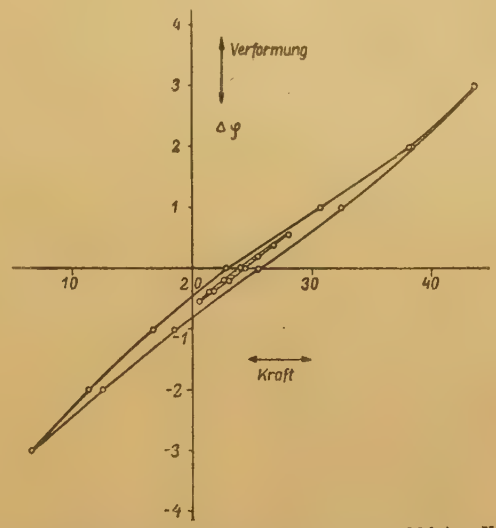


Abb. 7 Mechanische Hysteresenschleife mit großer und kleiner Verformung (plastischer Anteil in beiden Fällen 12,5%). Bedingungen und Probe wie bei Abb. 2

eine entsprechende Kurve. Sie enthält zugleich die Verformung an derselben Faser für zwei verschiedene Verformungsbeträge. Auch diese Anordnung schien uns, obzwar wesentlich definierter als die erste, nicht günstig, und zwar vor allem deshalb, weil der Biegewinkel des freien Faserstückes trotz dessen Kürze von ½—1 mm nicht immer definiert derselbe blieb, vor allem aber deshalb, weil die Bedienung zweier Scheiben notwendig ist. So wurde schließlich auf eine 3. Art der Verformung zurückgegriffen, bei der das Faserstück eine Doppelbiegung erleidet, die allerdings wegen der nicht ganz exakten Führung des an der Unruhe befestigten Zeigers eine gewisse Kombination mit einer Dehnung aufweist. Bei dieser 3. Anordnung wurde die horizontale Scheibe in Stufen mit einem bestimmten zeitlichen Rhythmus gedreht und die Stellung des Lichtzeigers als Maß für die Kraft abgelesen[15]). Diese Anordnung erlaubt den Übergang zur photographischen Registrierung um die Abhängigkeit des Schleifeninhalts von der Geschwindigkeit, mit der der Kreisprozeß durchgeführt wird, zu ermitteln. Sie ergab bei mehrmaligem Umfahren reproduzierbare Werte.

[15]) Genauer: Die Differenz des Lichtzeigers mit und ohne eingespannte Faser.

Das Diagramm 8 wurde mit ihr gewonnen[16]). Wenngleich die Reproduzierbarkeit bei dieser 3. Methode am besten war, sind die meisten hier wiedergegebenen Schleifen noch nach dem Verfahren 2 (Abb. 4) gewonnen worden. Die Verformung nach der ersten Methode (Abb. 3) (Beispiel Abb. 6) gestattete nicht, eine wesentliche Krümmung zu erreichen, so daß man zwangsläufig weitgehend im rein elastischen Verformungsbereich bleibt und mithin auch keine wesentlichen Schleifenbildungen erhält.

Erwünscht ist eine Kraftmessung, bei der das die Kraft messende System an seinem Ort bleibt und nur das die Deformation verursachende, das andere Probenende tragende Glied bewegt wird. Wir könnten uns vorstellen, daß dies sich auch wieder durch eine Vieweg-Gastsche Waagenanordnung[17]) mit elektrischer Registrierung verwirklichen läßt und würden heute eine Apparatur auf dieser Basis entwickeln.

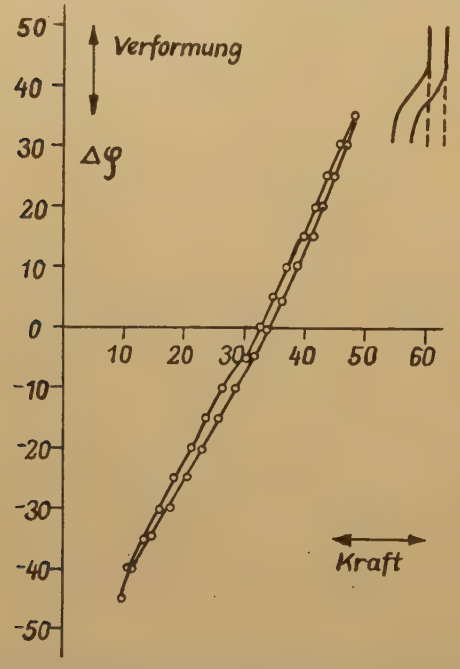


Abb. 8 Hystereseschleife bei Doppelbiegung gemäss Abb. 5, sehr kurze Faser von 1 mm Länge. Sonstige Verhältnisse wie Abb. 2.

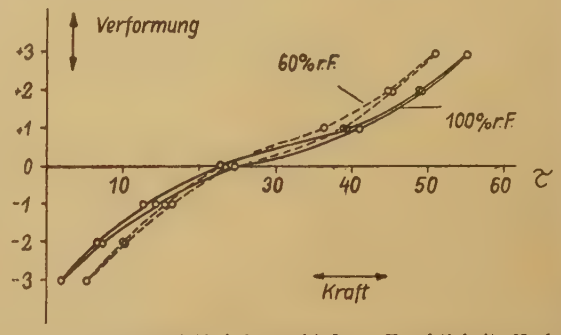


Abb. 9 Hystereseschleife bei verschiedener Feuchtigkeit. Nach Methode Abb. 4 (Lanusa) 60% und 100% v. F. vertauschen

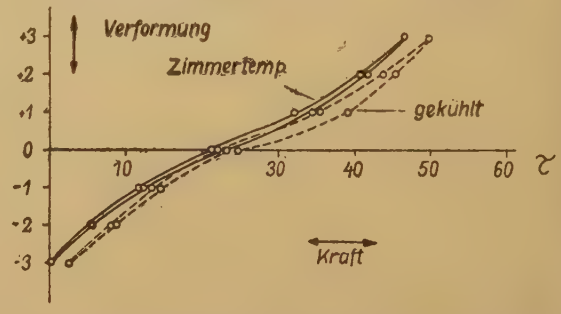


Abb. 10 Hystereseschleife bei verschiedenen Temperaturen, nach Methode Abb. 4 (Lanusa)

Die seinerzeitigen tastenden Meßergebnisse wurden nur an Lanusa-Fasern wegen ihres runden Querschnittes vorgenommen. Die in den Abb. 2 und 6—10 gezeigten Diagramme lassen erkennen, daß tatsächlich Schleifen vorliegen und einer rohen Schätzung für Lanusa-Fasern nach etwa 10% (Abb. 7) der Verformungsenergie in irreversible Prozesse umgesetzt werden. Abb. 7 zeigt aber, daß mit wachsender Verformung der irreversibel umgesetzte Energieanteil prozentual konstant bleibt (wenigstens für die erreichten Verformungsgrade). Benetzt man die Faser mit Wasser, so wird bei gleicher Kraft eine höhere Verformung erreicht. Eine Abkühlung der Probe durch verdunstete flüssige Luft scheint die Schleifen zu verbreitern.

Diese Versuche zeigen, daß trotz der Subtilität derartiger Messungen reproduzierbare Verhältnisse geschaffen werden können. Sie können zu weiteren Versuchen in dieser Richtung unter definierten Feuchtigkeitsbedingungen und Temperaturvariationen durchaus ermutigen. Eine wesentliche Hilfe dabei werden die Untersuchungen über die elastische Dispersion an makroskopischen Proben darstellen[18]), insbesondere wenn es gelingt,

[16]) Die S-förmige Krümmung der Schleifen in den Diagrammen wird im wesentlichen durch eine Unvollkommenheit der geometrischen Verformung bedingt. Sie ist nicht als Materialeigenschaft zu betrachten. Es übertragen sich bei größeren Verformungen jeweils auch Zug- neben Biegungskräften auf das Meßsystem. Die auf die Faser wirkenden Zugkräfte sind aber so klein, daß sie andererseits zu keinen Dehnungen der Faserproben führen, sondern nur zu zusätzlichen Ausschlägen des Meß-Systems.

[17]) Elektromagnetisches, röhrengesteuertes Waagensystem. [R. Vieweg und Th. Gast, Kunststoffe **34**, 117 (1944)]. Es gestattet die Messung sehr kleiner Kräfte. Empfindlichkeit: 10γ.

[18]) Vgl. Anm. 12.

durch registrierende Aufzeichnungen, die für den einzelnen mechanischen Kreisprozeß angewandte Verformungsgeschwindigkeit in weiten Grenzen zu variieren. Man könnte meinen, daß die wesentlich bequemeren Untersuchungen an makroskopischen Proben mit periodischen Verformungen entsprechende Versuche bei Einzelfasern überflüssig werden lassen sollten. Da aber bei vielen mechanischen Eigenschaften der Ordnungszustand der Moleküle von wesentlichem Einfluß ist[19]) und Fasern infolge ihrer schon fast vergleichbaren Dimension zu den aufbauenden Elementen, den Molekülen, besonders hohe Ordnungszustände aufweisen, können sich überraschende Ergebnisse zeigen.

[19]) Vgl. Anm. 2 und F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138, 306 (1943).

Zusammenfassung

Biegungsversuche, durchgeführt als ein geschlossener Verformungszyklus, müssen ein Maß für die irreversibel, d. h. durch plastische Verformung verloren gegangenen Arbeit ergeben. Ideale Faserbaustoffe sollten mechanische Hystereseschleifen vom Flächeninhalt Null aufweisen.

Da die zu messenden Kräfte außerordentlich klein sind und die geometrische Definition der Verformung sich nur schwierig reproduzierbar gestalten läßt, bereiten diese Biegungsversuche an Einzelfasern wesentliche experimentelle Schwierigkeiten. In der vorliegenden Arbeit sind Versuche zur Entwicklung einer geeigneten Apparatur und einige mit ihr erhaltene Diagramme wiedergegeben.

Patent-Teil

Kolloid-chemisch interessante Metalloide und anorganische Metallverbindungen I

Sammelbericht von Bruno Waeser (Kollmar)

(Eingegangen am 3. März 1949)

Der z. T. bedeutende Stoffumfang gestattet nur eine beschränkte Auswahl in kürzester Fassung, wobei insbesondere über die grundlegenden Patente berichtet werden soll. Die spätere Entwicklung wird auf dieser Grundlage lediglich in groben Umrissen unter Anziehung wichtiger Beiträge gezeichnet, dabei werden die neuesten Arbeiten in erster Linie berücksichtigt. Allgemeine chemische Verfahren aus Grenzgebieten werden höchstens gestreift, da im Vordergrund einzig solche Arbeiten und Patente stehen, die kolloidchemisch von gewissem Interesse sind. Die in den früheren Bänden dieser Zeitschrift erschienenen Berichte über Einzelgebiete dürfen sämtlich als bekannt vorausgesetzt werden. Bei den Patenten handelt es sich vielfach um sog. Anwendungspatente, deren Inhalt in Einzelfällen als Pionier-erfindung anzusprechen ist.

1. Schwefel.

Um das Jahr 1925 haben amerikanische Chemiker das Verhalten von verflüssigtem Schwefelwasserstoff als Lösungsmittel näher studiert. Sie haben sich bei diesem Anlaß auch mit den Reaktionen zwischen Schwefel und Ammoniakgas bzw. Ammoniaklösung oder flüssigem Ammoniak beschäftigt und reden seit dieser Zeit von einer ausgesprochenen „Schwefelchemie". Die neuere Entwicklung wird von Goehring und Stamm in Angew. Chem. A, **60** 147 (1948), näher gewürdigt, wobei sich eine Reihe von Gesichtspunkten ergibt, die auch in technischer und kolloidchemischer Beziehung interessant sind. Auch Schwefelstickstoff kann nach Goehring von gewisser Bedeutung sein (Chem. Ber. **80**, 219, 1947). Schumb (Ind. Eng. Chem. **39**, 421, 1947) verbrennt Schwefel in Fluorgas und unterwirft das erhaltene Gemisch einer Pyrolyse. Das gewonnene Schwefelhexafluorid gelangt flüssig in stählernen Druckzylindern in den Handel. Auch ein Stickstoffpentasulfid wird in Angew. Chem. A, **59** 162 (1947), näher beschrieben.

Es mag an dieser Stelle ein kurzer Hinweis auf die in vorliegendem Zusammenhang wichtigsten Spurenelemente angebracht sein (z. B. Angew. Chem. A, **60**, 287, 1948, Chem. Zbl. **1948**, I, 1185): Silicium, Germanium, Arsen im Blut, in Leber und Milz sowie mit Jod in der Schilddrüse, Fluor in Knochen und Zähnen, Chlor als Salzsäure im Magensaft, Schwefel im Eiweiß und Phosphor in diesem und in den Knochen. Alle diese Metalloide sind neben zahlreichen Metallen in gleicher Weise wichtig zur Versorgung der Pflanzenwelt; so ist Bor z. B. ein bekanntes Mittel gegen die Herz- und Trockenfäule der Rüben.

Eine wichtige Rolle unter den hier in Betracht kommenden Spuren-Substanzen spielt die Sulfitablauge. Ihre Verhefung ist nicht nur in Deutschland, sondern auch in den USA von größter Bedeutung, wo man mit jährlich 270000 Tonnen Futterhefe aus dieser Quelle rechnet. Das DRP 128213 beschreibt die Verwendung von Thomasmehl, das mit eingedickter Sulfitablauge getrocknet wird, als leicht löslichen Phosphordünger. Das E P 21994 empfiehlt, zunächst Bakterien auf die Sulfitablauge wirken zu lassen, ehe man sie als Düngemittel einsetzt. Das DRP 256964 erzielt Humusdünger aus der Ablauge, während die DRP 237583 und 247119 die Lauge direkt zur Bodenverbesserung benutzen wollen. Nach DRP 133312 soll Schwefel aus der Ablauge gewonnen werden. Man dampft bis zur Sirupdicke ein und vermischt mit Harzen, Teerprodukten oder dgl., die in Benzin oder Petroleum gelöst sind. Das Abdestillieren der Schwefelverbindungen soll erfolgen, ehe die

Verkohlung beginnt. Weiter gibt die Patentliteratur an, Sulfitablauge mit Metallen zu behandeln (DRP 266112), sie mit Benzoylchlorid oder dgl. zu versetzen (DRP 97935), um Futtermittel und ein unschädliches Abwasser zu erhalten oder sie als Gerbmittel oder für Papierleimung einzusetzen (Norw. Pat. 21848). Im DRP 246658 wird vorgeschlagen, 10—12% organischen Farbstoff aus der Lauge durch Phosphorsäure zu fällen, sie dann mit Kalk zu neutralisieren, das Filtrat für Appreturzwecke zu benutzen und den Niederschlag als Phosphatdünger anzuwenden. Eine Beobachtung von Brockmann (Papierzeitung 1912, 697) bleibt interessant, derzufolge die Maul- und Klauenseuche weidendes Rindvieh nicht befallen soll, wenn es öfter Wasser zu sich nimmt, das mit verdünnter Sulfitablauge verunreinigt ist. Die Schwarzlauge der Natronzellstoff-Fabriken wird gemäß DRP 244816 auf Essigsäure usw. oder nach DRP 244941 auf Natriumbikarbonat verarbeitet.

Die Patentbeiträge über Kolloidschwefel sind so außerordentlich zahlreich,[1]) daß hier nur einige der richtungsweisenden erwähnt werden können. Nach DRP 164664, 201371 werden Alkalisulfide mit schwefliger Säure oder mit Essigsäure bei Anwesenheit von Eiweißkörpern zersetzt. Nach DRP 192815 verschmilzt man Schwefel mit Naphthalin, während nach DRP 216824/25 Thiosulfate in Glyzerinlösungen zerlegt werden. Nach DRP 245621 reduziert man schweflige Säure mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Glutin, und das DRP 262467 ersetzt dabei dieses letzte allgemein durch mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten. Mit Schutzkolloiden in verschiedenen Ansätzen arbeiten die DRP 273761, 302039, 358700, 427585 usw. Es ist selbstverständlich, daß auch Kolloidmühlen verwendet werden können (DRP 388022, 394575). Aus Ammoniak und Schwefeldämpfen entsteht Kolloidschwefel gemäß DRP 408415 und EP 220597. Die Zerstäubung von Polysulfidlösungen durch Dampf in Gegenwart von Schutzkolloiden führt gemäß DRP 431505, 472913 und EP 304498 zum gleichen Ziele. Die EP 7238 und FP 456058 arbeiten mit schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff im sauren Mittel, während die AP 1625203, 1693714, 1705862 die Gewinnung von Kolloidschwefel nach verschiedenen Methoden zum Gegenstand haben. Ein hochdisperser Schwefel wird auch im AP 1688277 beschrieben.

Die im vorstehenden Abschnitt an Hand einiger Beispiele gekennzeichneten Verfahren wiederholen sich mit mehr oder weniger bedeutsamen Abänderungen in der gesamten weiteren Patentliteratur. Es handelt sich dabei im wesentlichen um besondere Kolloidmühlen (z. B. FP 569912 und AP 1611939 bzw. DRP 432025) oder um Anwendung von Schutzkolloiden (z. B. DRP 381519, 427585, Kan. P. 242241, AP 1515803, 1543932, 1549886). Der Kolloidschwefel findet bekanntlich als Pflanzenschutzmittel, zur Vulkanisation, in der Photographie, als Zusatz von Seifen und in der präparativen Chemie vielfach Verwendung.

Besonders in USA hat man sich bemüht, Kunstmassen oder Kunstharze unter Verwendung von Schwefel herzustellen und ihn in geeigneter Feinverteilung für Isolierungen, Holzschutz usw. zu benutzen (z. B. AP 1435801, 1660371, 1694730, 1699694; Schwz. P. 92408, 103432, 106471; EP 186107, 256079; Oe. P. 86229, 105055; FP 537207, 568840; DRP 376777 376926, 400242, 420647, 448764, 468270). Die Kunstmasse Lavasul besteht z. B. aus feingemahlener Kohle und aus Schwefel. Sie ist widerstandsfähig selbst gegen Flußsäure und Lösungen von Eisenchlorid oder Zinkchlorid und schmilzt bei 110° C.

Gemäß DRP 246038 kondensiert man Schwefelammonium mit Formaldehyd zu Kunstmassen, während man nach FP 426486 Phenol, Formaldehyd, Ammoniak und Schwefelwasserstoff bei 130° reagieren läßt und mit 100 atü in Formen preßt. Im AP 989662 ist eine plastische Isoliermasse aus Schwefel, Ton und teilvulkanisiertem Öl beschrieben.

Auf die Probleme der Schwefeldüngung ist hier nicht einzugehen, obwohl feststeht, daß Schwefel im Boden günstige Wirkungen auszuüben vermag, und daß dabei die Art der Feinverteilung des Schwefels im Boden eine ausschlaggebende Rolle spielt. Besonders bekannt geworden sind Mischungen aus sehr fein gemahlenem Rohphosphat mit etwa 5% einer Schwefelmischung (AP 1361596/97; DRP 183187, 350879 363517; FP 525967).

Die medizinische Wirkung von kolloidem oder zumindest sehr fein verteiltem Schwefel bildet den Gegenstand einer ausgedehnten Fachliteratur, während die Patenttätigkeit auf diesem Gebiete weniger interessant ist, weil es sich dabei in der Hauptsache lediglich um Spezialkompositionen der verschiedensten Art handelt. So beschreibt das DRP 149826 Schwefelbäder aus Schwefelleber in Alkohol oder in Nadelholzdestillaten. Gemäß DRP 56491 soll es nützlich sein, Lanolin mit 20% Schwefel zu mischen und schließlich auf 230° zu erhitzen. Aus der großen Anzahl der Patente über die Herstellung von Schwefelseifen durch Erhitzen von Fetten und Ölen mit Schwefel auf 160° bis 200° oder durch Zusatz von Schwefelalkali, Schwefelwasserstoff, Thiosulfat usw. seien lediglich die DRP 71190, 164322, 189873, 191900, 223119, 258655 und 259650 herausgegriffen.

Das gewaltige Gebiet der Schwefelfarbstoffe gehört in die Kapitel über gemischte organische Verbindungen, aber das DRP 108789, das Lehm mit Schwefel zu erhitzen vorschreibt, um eine schwarze Erdfarbe zu erzielen, ist Beispiel für einen rein anorganischen Schwefelfarbstoff.

In bunter Folge reihen sich an die vorbesprochenen Hauptverwendungsgebiete Vorschläge der verschiedensten Art an, von denen wenigstens einige an dieser Stelle auswahlsweise erwähnt seien. So wird schon im Jahre 1877 eine als ausgezeichnet herausgestellte Kühllagerschmiere aus Schwefel und Fett oder im Jahre 1910 bzw. in DRP 192344 ein wasserunempfindlicher Schwefelleim aus gewöhnlichem Tischlerleim, Schwefelkohlenstoff und Kalk oder dgl. empfohlen. Die bekanntesten Rezepte über Eisenkitte beziehen sich eigentlich alle auf Gemische aus Eisenfeilspänen, Schwefelblumen und anderen Zusätzen. Aber selbst ein tiefrotes Schwefelrubinglas findet sich 1896 beschrieben und soll aus 100 Teilen Quarz, 50 Teilen Soda, 25 Teilen Marmor, 10 Teilen Schwefelblüte und 1,5 Teilen Kohle bestehen. Über die Schwefeltonung von Photographien gibt es zahlreiche Beiträge, die sich auf Verwendung von Thiosulfaten, Alaunen, Schwefelammonium oder dgl. beziehen (EP 16672, DRP 252337). Das DRP 223085 behandelt die Färbung und den Rostschutz von Stahl oder Eisen durch Aufbringen von Schwefelverbindungen, die, wie Schwefelalumi-

[1]) Waeser, Handbuch d. Schwefelsäurefabrikation, I, 54ff., 233ff. (Braunschweig 1930).

nium oder Schwefelmagnesium, ihren Schwefel in Berührung mit dem Metall leicht abgeben. Eine Nachbehandlung mit einem Reduktionsmittel, das Anilin oder seine Salze enthält, schließt sich an. Mit einem Hinweis auf die bedeutsame Rolle der Schwefeltrioxydnebel als Aerosole und auf das FP 926005 über Schwefelsäurekontakte bei der Alkylierung von Kohlenwasserstoffen mag der kurze Abriß über die Probleme der Schwefelchemie abgeschlossen sein.

Unter den in diesem Zusammenhang interessanten Sulfaten spielt in Spezialfällen das Kupfersulfat und im allgemeinen das Aluminiumsulfat in der Wasserreinigung eine bedeutsame Rolle, hat doch allein in USA die diesbezügliche Produktion im Jahre 1938 nicht weniger als 387300 Tonnen erreicht. Die Benutzung von Aluminiumsulfat zur Papierleimung und zur Herstellung von Farblacken läßt natürlich Fragen auftauchen, die kolloidchemisch von erheblicher Bedeutung sind. Mischungen von Alaun mit Vaselin oder dgl. (DRP 239559, FP 398246) dienen als Alaunsteine zum Blutstillen.

Aus der Technik des Gipses sind die Verfahren bedeutsam, die höhere Geschmeidigkeit oder Bindigkeit und gleichmäßigere Erhärtung durch Zusätze von Kastanienmehlkleister (DRP 49677), Chromalaun (DRP 60723), Melasse (DRP 84339), Gelatine (DRP 184109) oder Rohgummilösung (DRP 201309) erzwingen wollen. In den DRP 184465 und 252413 wird Gips in besonders feiner Verteilung zur Füllung von Papiermasse in Vorschlag gebracht. Für den gleichen Zweck ist auch Magnesiumsulfat geeignet (DRP 217257, 231256, AP 1029131). Thiosulfate von Kupfer oder Blei dienen neben Antimonsulfid zur Fabrikation von Zündmassen für Streichhölzer (DRP 119010).

2. Selen und Tellur.

Abgesehen von Selen in Photozellen spielen Selen oder Natriumselenat auch zum Entfärben von Glasflüssen nach DRP 88615 eine gewisse Rolle. Pharmazeutisch interessante Selen- oder Tellurseifen können unter Zuhilfenahme von Kautschuklösung oder von Rüböl mit Benzin durch Zusatz der Chlorverbindungen der vorerwähnten Metalloide gemäß DRP 260916 aufgebaut werden. Für photographische Tonbäder spielt sowohl Selen als auch Tellur eine nicht unbedeutende Rolle (DRP 271041, 272162). Ein goldgelbes, honigartiges Polymerisat entsteht gemäß DRP 261403 aus Selen, das in Öl angerieben und mit Holzöl bis zum Aufhören der Schaumbildung auf 250° bis 300° erhitzt wird. Verschiedene Tellurverbindungen, von denen einige auch technisches Interesse finden könnten, werden von Montignie in Z. Anorg. Chem. **253**, 90 (1945) und Bull. Soc. chim. France Mém. (5) **14**, 376 (1947), näher beschrieben. Diese Veröffentlichung wird durch eine weitere von Meyer und Mitarbeitern über Tellursäure in Chem. Ber. **81**, 119 (1948), in mancher Beziehung ergänzt und erweitert.

3. Phosphor.

Als Spurenelement, als Bestandteil der verschiedensten Eiweiße, in Backpulvern, in Düngemitteln, in Zündmassen usw. spielen Phosphor und seine Verbindungen eine in jeder Beziehung bedeutsame Rolle. Auch in der präparativen und pharmazeutischen Chemie sowie in Mitteln gegen Pflanzenschädlinge ist es häufig ein bestimmender Faktor. Technisch bedeutsam ist der Phosphor in vielen Legierungen, in die er nicht nur als Phosphid, sondern wahrscheinlich auch als Element in kolloider Verteilung eintritt. So schlägt das DRP 22701 bereits vor, Drähte in stark verdünnte Lösungen von Phosphor in Äther oder Schwefelkohlenstoff einzulegen und die Drähte dann zu erhitzen. Wir haben es in dieser Erfindung augenscheinlich mit einem Vorläufer derjenigen Verfahren zu tun, die Phosphatlösungen als Oberflächenschutz verwenden wollen. Das DRP 131514 betrifft den Zusatz von Phosphor-Wolfram zu verschiedenen Grundmetallen. Die DRP 14422 und 14650 schildern Phosphor-Blei-Bronzen mit 0,5 bis 1% P, während sich das DRP 31918 auf Kupferaluminiumbronzen mit Phosphor bezieht. Ein Phosphorstahl bildet den Inhalt des DRP 146205. 68% Mangan, 25% Phosphor, 5% Kohlenstoff und 2% Eisen sollen danach in geschmolzener Form der Grundmasse zugefügt werden. Das EP 7863 betrifft Legierungen aus Eisen, Kupfer, Nickel und Zinn, wobei ein Zusatz von Phosphor scheinbar mehr desoxydierend wirken soll. Legierungen von Phosphor mit Zinn, Zink oder Kupfer werden in den DRP 93189 und 106966 näher beschrieben.

Gemäß DRP 16871 sollen Doppelsalze aus saurem phosphorsaurem Kalk und Kalziumlaktat als Enthaarungsmittel bei der Gerberei zweckdienlich sein. Das DRP 108781 will die Leuchtkraft von Petroleum durch einen Zusatz von 0,01% P in Schwefelkohlenstoff erhöhen. Über den Aufbau von Streichholzzündmassen mit Phosphor und seinen Verbindungen liegen sehr zahlreiche Patente vor. In Sonderheit werden Phosphorschwefelverbindungen im DRP 89700, unterphosphorigsaure Salze im DRP 106734, Phosphorsuboxyd im DRP 157382, Thiophosphite im DRP 153188, feste Phosphorwasserstoffe im DRP 192028 sowie Phosphorhydrür im EP 3214 empfohlen. Es verdient nach den vorliegenden Beschreibungen unterstrichen zu werden, daß die kolloidfeine Verteilung dieser Substanzen in den Einsätzen für den Erfolg ausschlaggebend ist. Ein Kunststoff aus Holzöl, Rhizinusöl, Rohphenol, Füllstoff und amorphem Phosphor soll nach DRP 252139 sehr brauchbar sein. Als Zusatz bei Herstellung von Emaillen benutzt man gemäß DRP 81754 Alkaliphosphat und das DRP 166672 bzw. 179440 Kalziumphosphat. Das AP 2441853 rühmt Phosphatgläsern mit 28—38% Phosphorsäure, 8—24% Tonerde, 5—15% Borsäure, 15—40% Bleioxyd und 10—20% Alkali hohe Ausdehnungskoeffizienten und gute chemische Widerstandsfähigkeit nach (s. u.).

Metaphosphorsäure ist nach DRP 10073 ein gutes Mittel zur Konservierung von Butter. Das FP 443650 lehrt Mineralöle durch Gemische verschiedener Phosphorsäuren zu raffinieren und das DRP 86707 Wollfette durch 3—4% sirupöse Phosphorsäure zu reinigen.

Die moderne Entwicklung des Oberflächen- und Rostschutzes durch Phosphorsäure für Eisen und Stahl wird durch die DRP 209805, 229173, 265249 und das EP 22743 eingeleitet. Nach diesen Patenten empfiehlt es sich z. B. das Metall 30 bis 90 Minuten in einem Bad aus konzentrierter Phosphorsäure unter Zusatz von Braunstein und reichlichen Mengen Wasser zu behandeln. Zinkphosphate sind frühzeitig (DRP 6045) zur Zahnfüllung vorgeschlagen. Schon 1859 hat man auch daran gedacht, den Borax bei der Glasfabrikation (s. o.) durch Phosphate zu

ersetzen. Seifenfüllmassen unter Zusatz von 10% Natriumphosphat finden sich auch bereits im DRP 1247. Das FP 892971 betrifft ein Hochdruckschmiermittel, das durch Erhitzen von Schmieröl mit amorphem Phosphor auf etwa 310° erhalten wird. Die Oxydationsbeständigkeit von rotem Phosphor (Ind. Engng. Chem. **40**, 301, 1948) kann dadurch erheblich gesteigert werden, daß man den Phosphor mit einer 5%igen wässrigen Lösung z. B. von Arabit, Mannit, Sorbit, Phenol, Kresol oder dgl. behandelt und dann trocknet (AP 2440303).

Ein sehr aussichtsreiches, in rascher Entwicklung befindliches Teilgebiet ist das der Phosphorsäurekatalysatoren für die Polymerisation von Olefinen zu flüssigen Produkten. So bedient sich das FP 810846 eines Gemisches aus Kadmiumphosphat und Kupferphosphat, während das FP 917397 von Kalziumphosphat, Kupferoxyd und Phosphorsäure ausgeht. Die nicht minder wichtige katalytische Fabrikation von Alkylbenzolen wird durch Phosphorsäurekontakte gemäß FP 920685 und AP 2435402 ermöglicht. Eine zusammenfassende Darstellung haben die Butadienkontakte durch von Susich erfahren (Angew. Chem. A **59**, 167, 1947). Danach haben Hofmann und Reppe ab 1927 Kontakte entwickelt, die aus Kohlenstoffkernen mit einer Hülle aus Natriumphosphat und freier Phosphorsäure bestehen. Auf einen weiteren Beitrag von Ipatieff und Schaad in Engng. Chem. **40**, 78 (1948), über die Polymerisation von Pentenen zu Dekenen über Phosphorsäurekontakten mag hier des Raummangels wegen lediglich verwiesen sein.

4. Arsen.

Es ist hier nicht der Ort, um auf die Verwendung von Arsenverbindungen bei der Herstellung von Farbstoffen, Pharmazeutika oder Schädlingsbekämpfungsmitteln einzugehen, nachdem darüber z. T. in den früheren Jahrgängen dieser Zeitschrift ausführlich berichtet wurde. Es mag hier genügen, auf die allgemein wichtigen EP 3088 und 2846 zu verweisen. Die Mitverwendung von Arsenverbindungen in Schiffsanstrichfarben wird schon in DRP 169044 und FP 453395 näher behandelt. Es gibt ferner zahlreiche alte Vorschriften über Verwendung von Arsenik zur Konservierung zoologischer Präparate, zur Erzielung hochwertiger Emaillen und zur Entfärbung von Glasflüssen.

5. Antimon.

Von der bedeutsamen chemoterapeutischen Benutzung organischer Antimonverbindungen wird erst später die Rede sein.

Antimon gibt nicht nur dem Blei eine größere Härte, sondern es ist im Gemisch mit anderen Metallen auch ein wichtiger Bestandteil von Weichlotpasten bzw. Lötmitteln überhaupt (Oe. P-Anmeldung 6281/06, DRP 137897, 143811). Das DRP 31712 bezieht sich auf eine Blei-Antimon-Legierung als Schleif- und Poliermittel.

Die Antimonfarben sind schon lange bekannt. Das EP 14355 beschreibt z. B. einen Antimon-Zinnober,[2]) das DRP 94124 den bekannten Goldschwefel, das DRP 172410 ein Antimonbraun und das DRP 190657 ein Antimonweiß. Auf die Benutzung von Antimon zum Entfärben von Glasflüssen und bei der Emaillefabrikation ist hier nicht einzugehen. Es mag daher abschließend genügen, die DRP 226975 und 232380 über solche Schiffsanstriche anzuziehen, die Antimon- und Arsenverbindungen in kolloidfeiner Verteilung enthalten.

6. Kohlenstoff.

Auf die Gebiete der Aktivkohle, der Verwendung von Kohle in der Kautschukindustrie oder von Graphit bei der Fabrikation von Elektroden bzw. Bleistiften sowie endlich auf die Rußgewinnung soll hier wegen vieler Vorveröffentlichungen nicht zurückgekommen werden, obgleich gerade hierbei kolloidchemische Gesichtspunkte eine z.T. erhebliche Rolle spielen.

Amorphe Kohlen finden unter der Bezeichnung Schwärzen vielfach Verwendung. Abgesehen von den bekannten Herstellungsmethoden, bilden sich solche Schwärzen nach DRP 16507 durch Glühen von Scheideschlamm, nach DRP 84626 aus Mineralölen bei starken Erhitzen, durch Glühen von Braunkohle mit Eisenvitriol gemäß DRP 99229, aus Braunkohle oder Steinkohle mit Hilfe von Glühprozessen (DRP 182572, 195292, 248891) und endlich aus einem Gemisch von Ton mit Öl beim Glühen (DRP 249033). Im EP 1077 wird vorgeschlagen, aus gleichen Teilen von Guttapercha und Steinkohlenpulver einen Ersatz für Ebonit zu erzielen, während das DRP 212228 Kohle mit Papierbrei zu lichtundurchlässigen Papieren verarbeiten will, die auch zum Filtrieren ätzender Flüssigkeiten geeignet sein sollen.

Es mag an dieser Stelle auf einen Beitrag von Hofmann in Angew. Chem. A **61**, 39 (1949), über die Oberflächenchemie des Kohlenstoffs verwiesen sein, der auch für die Praxis interessante Hinweise gibt.

Bezüglich des Graphits muß insbesondere auf frühere Arbeiten in dieser Zeitschrift Bezug genommen werden. Das DRP 80650 beschreibt politurfähige Massen aus Graphit und Gips. Auf die sehr zahlreichen Patente über Herstellung von Bogenlampenkohlen aus Graphitansätzen und über Benutzung von Graphitemulsionen in der Galvanotechnik kann hier nicht eingegangen werden (z. B. DRP 51113, 74447, 243321).

Die rein-chemischen Aufbereitungsverfahren für Graphite (DRP 109533, 119592, 125304) werden durch Flotationsmethoden ergänzt, die kolloidchemisch besonders interessant sind. Wir finden schon im DRP 42 die Mitverwendung von Fetten, Wachsen oder dgl. vorgeschlagen, mit denen der Graphit, in Wasser aufgeschlämmt, gekocht werden soll. Auch das DRP 39369 benutzt Kohlenwasserstoffe als Schwimmittel, während das FP 458441 allgemein vorschlägt, mit Substanzen zu mischen, die (OH)-Jonen enthalten. Der gewaltige Umfang der Patentliteratur über Graphit in elektrischen Isoliermassen (ab DRP 18438) und über Graphit in Schmiermitteln (ab DRP 7859) verbietet eine nähere Darstellung, zumal einzelne dieser Teilgebiete bereits früher in Aufsätzen dieser Zeitschrift berücksichtigt worden sind.

Es darf als bekannt gelten, daß der Kohlenstoff, der im Kalkstickstoff vorliegt,[3]) die Form eines kolloidfeinen Graphits hat (DRP 112416, 174846, 297412). Nach Hofmann (Anorgan. Chemie, **1943**, 277) bildet sich ein Glanzkohlenstoff durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen bei

[2]) Z. anorgan. Chem. **253**, 2 (1947).

[3]) Waeser, Luftstickstoffindustrie, 2. Aufl., (Leipzig 1932), S. 325.

800° z. B. an glasiertem Porzellan. Bei früheren Arbeiten hat der Referent (im Jahre 1910/11) eine ähnliche Modifikation des Kohlenstoffs an Platindrahtanoden beobachtet, als er bei sehr hohen Stromdichten Chloroform elektrolytisch aus Alkohol und Chlor herstellte.

Graphitpigmente mit verschiedenen Bindemitteln sind bereits seit 75 Jahren als Rostschutzanstriche bekannt. Ähnliche Imprägnierungen werden auch bei der Fabrikation von besonders wetterbeständigen Dachpappen benutzt. Graphittiegelmassen werden bereits im DRP 15557 und EP 1628 beschrieben, während sich das DRP 263653 das Ziel setzt, unbrauchbar gewordene Tiegelscherben durch Behandlung mit Säuren zu regenerieren. Nach DRP 216227 vulkanisiert man Gemische aus Kautschuk und Schwefel unter Zusatz von 5—15% Graphit direkt auf Grundmassen aus Eisen auf.

In neuester Zeit haben die schon von früher her bekannten und technisch bewährten Kohlenstoffsteine eine Parallele in Pumpen und Apparaturen aus Graphit gefunden, die außerordentlich widerstandsfähig sind und sich namentlich in den verschiedensten Industriezweigen der USA vorzüglich bewährt haben (Angew. Chem. B **19**, 85, 1947; **20**, 328, 1948; Chem. Engng. **54**, 92, 132, 1947).

7. Silizium.

Zumindest seit 1944 ist die Herstellung und Verwendung von siliziumhaltigen organischen Verbindungen in den USA so sehr in Aufnahme gekommen, daß wir berechtigt sind, von einer förmlichen, modernen „Siliziumchemie" zu sprechen. Während ihre Behandlung naturgemäß einem anderen Beitrag dieser Reihe vorbehalten bleiben muß, sollen hier nur einige anorganische Produkte kurz erwähnt werden.

Die DRP 182082 und 189833 wollen Siliziummonoxyd für Anstrichfarben benutzen. Das AP 895531 will Glühmuffeln durch einen Überzug aus Siliziumcarbid schützen, das gemäß FP 919211 aus Gußformen der verschiedensten Art wiedergewonnen werden soll. Anschließend an die DRP 66055, 73677 und 167934 entwickelten sich zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Silikatfarben und plastischen Massen auf Basis Wasserglas. Mit Quarz gemischt, ist Wasserglas auch ein Grundstoff für gewisse Emaillen und namentlich für eine ungeheure Fülle der verschiedensten Kunststeine (z. B. schon DRP 6080, 8011 usw.). Bei der Verwendung der Bleicherde (z. B. EP 7142) spielt der Gehalt an aktiver Kieselsäure vielleicht die entscheidende Rolle. Auf diese selbst einzugehen, verbietet sich schon aus räumlichen Gründen, dagegen seien der Kieselgur wenigstens einige Bemerkungen gewidmet, weil sie als Grundstoff für Isoliermassen (DRP 59463), für Filterplatten (DRP 9094 usw.) und für Leichtbauplatten (DRP 68965) eine wichtige Rolle spielt. Eine stark adsorbierend wirkende Kieselgur entsteht nach DRP 248619 nach Vorbehandlung mit Tanninlösung durch Kochen mit Milch. Auch als Zusatz zu lichtempfindlichen Leimen (DRP 202131), zu Seifen (DRP 22911, EP 18497) und zu Papierbreien (AP 296463) findet Kieselgur mit Vorteil Verwendung. In den letzten Jahrgängen der „Angew. Chem." und der „Chem. Ber." ist weiter eine Anzahl von Vortragsreferaten und Beiträgen über die Chemie langkettiger Siliziumverbindungen und über Siliziumhalogenverbindungen erschienen, auf die hier lediglich verwiesen sei.

8. Germanium.

Haupt (Angew. Chem. A **61**, 40, 1949) hat über das Vorkommen von Germanium in Harzer Erzen berichtet, in denen es sich bei der Flotation der Zinkblende anreichert. Interessant ist hier, daß Germanium statt Quarz oder Sand zur Herstellung von Gläsern mit besonders hohem Brechungsexponenten dient, und daß man es mit Vorteil im Gleichrichterbau verwenden kann (J. appl. Physics **17**, 912, 1946).

9. Titan.

Die Kolloidchemie des Titans ist wegen der Verwendung von Titan zur Herstellung von Legierungen (DRP 62460, AP 609466, 648439), zum Glasentfärben (DRP 162607), zum Feuersichermachen von Geweben oder dgl. (DRP 151641) und zum Färben von Leder (DRP 106490, 126598, 140193 sowie ferner 139059/60) besonders interessant. Die Verwendung von Titannitriddüngern nach AP 1032432 hat sich nicht bewährt, dagegen hat sich aus dem Vorschlag, Kunstseiden-Zellulose mit Titansalzen vorzubehandeln (DRP 264952), das moderne Verfahren zur Herstellung von matten Kunstseiden unter Mitverwendung von Titandioxyd entwickelt. Die Benutzung von Titanweiß als Farbstoff ist seit 1919 bekannt, auch in der Kautschuk-, Glas- und Emailleindustrie spielt es örtlich eine gewisse Rolle (DRP 115016, 207001). Titantetrachlorid kann, da es an der Luft stark raucht, als Aerosol dienen und ist auch als Katalysator für Polymerisationen bekannt geworden (Polanyi, Angew. Chem. A **60**, 76, 1948).

10. Bor.

Die ältere Patentliteratur ist verhältnismäßig arm an Vorschlägen über Benutzung von Borax und Borsäure, obgleich diese bei der Fabrikation von Seifen, Salben, Gläsern und Emaillen schon seit langem eine Rolle spielen. Borsäure dient ferner bereits nach Vorschlägen in den DRP 18108 und 24366 in Mischung mit Glyzerin oder gemäß DRP 45496 als Boreis zum Konservieren. Besonders zur Herstellung von Fleischkonserven ist die Borsäure, beginnend mit dem DRP 1233, immer von neuem und immer wieder in Gestalt besonderer Spezialpräparate empfohlen worden.

Dem Borfluorid und seinen Anlagerungsprodukten kommen hervorragende Kontakteigenschaften bei der Alkylierung bzw. der Synthese von Isoparaffinen zu, über die so zahlreiche Auslandspatente vorliegen, daß es hier genügen muß, auf die Referate im Chem. Ztrlbl. 1947 II 284, 1171, und die Arbeiten in Angew. Chem. A **60**, 76/77, 78 (1948), Z. Anorg. Chem. **256**, 307 (1948) und Chem. Ber. **80**, 517 (1947), zu verweisen. Besondere Spaltkatalysatoren mit Borsäure auf Tonerdegrundlage bilden den Inhalt der FP 893035 und 919806. Von Wiberg und Hertwig (Z. Anorg. Chem. **255**, 141, 1947) rührt ein interessanter Beitrag über Hexamethylborazol, das sog. „anorganische Benzol" her.

11. Chlor.

Es liegt auf der Hand, daß dieses Element in einer Besprechung kolloidchemischen Charakters

keine sehr große Rolle spielen kann, zumal seine Verwendung als Mittel gegen Geruchstoffe oder Schädlinge und als Bleichmittel hier als bekannt zu gelten hat. Interessant sind seine Wirkungen auf Stärke, die sich in einem raschen Löslichwerden der Stärke ausdrücken (DRP 149588, 168980). Die vielfache Verwendung von Chlorkalk zu Reinigungszwecken, bei der in nicht gerade wenigen Fällen auch kolloide Eigenschaften eine Rolle spielen, kann hier nicht betrachtet werden. Chlorschwefel, auch aus der Kautschukindustrie bekannt, oder andere Schwefelchlorverbindungen will das DRP 93351 bzw. das DRP 93390 zum Gelatinieren von Nitrokörpern bei der Herstellung von Kollodium benutzen. Nach DRP 52166 gewinnt man ein breiiges Schmiermittel unter Mitverwendung von Chlorschwefel, während man gemäß DRP 50543/44 Talg dabei sulfochlorieren will. Einen ähnlichen Weg schlägt auch das EP 18333 ein. Bei der Behandlung von gewöhnlicher Kohle mit Chlorgas tritt, wie bekannt ist, Aktivierung ein. Auf die moderne Entwicklung der Chlorindustrie und die Anwendung moderner Baustoffe sei an Hand der mustergültigen Darstellungen in Chem. Engng. **54**, 100, 211 ff. (1947), lediglich hingewiesen.

12. Brom.

Die Bedeutung des Broms ist im vorliegenden Zusammenhang naturgemäß auch recht gering und abgesehen davon, daß wässrige Bromlösung bereits 1875 zum Färben von Kupfer und seinen Legierungen, 1912 zum wirksamen Ablöschen von Öl- oder Benzinbränden und etwa zur gleichen Zeit zur Ledergerbung vorgeschlagen wurde, ist von Interesse, daß es auch zur Hervorrufung des latenten Bildes auf photographischen Platten dienen soll (Kolloid-Z. **1912**, 74). Die Sterilisierung von Wasser durch Brom wird in den DRP 272271, 273959 näher beschrieben.

13. Jod.

Das Jod ist ein sehr wichtiges Spurenelement und Bestandteil vieler chemotherapeutischer Zubereitungen und Seifen (Deite, Handb. d. Seifenfabrikation, [Berlin 1906], S. 322). Nach FP 419281 bewirken geringe Mengen Jod beim Vulkanisieren des Kautschuks, daß dadurch der Zusatz der verschiedensten Farbstoffe möglich wird. Das DRP 205886 weist darauf hin, daß ein Zusatz von in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Jod Kautschuklösung dünnflüssig genug macht, um als elastischer Überzug für Gewebeimprägnierung brauchbar zu werden.

Der bekannten Verwendung von Jodwasserstoff in der organischen Chemie folgend, hat der Verfasser schon vor vielen Jahren Jod als Katalysator für Hydrierungen durch Druckwasserstoff vorgeschlagen. Derartige Hydrierungen[4]) bilden auch den Inhalt der EP 277974, 279055, 279410, 309849 sowie des FP C671974 (vgl. auch Angew. Chem. 1913, 609, und Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle 1917, I, 231).

14. Fluor.

Das Gebiet der „Fluorchemie" ist ein Musterbeispiel dafür, in welch großem Umfang eine Substanz durch moderne Entwicklung in den Brennpunkt technischen Interesses zu rücken vermag (vgl. J. de Ment, Fluorchemistry, [Brooklyn 1945]) Da jedoch die Anwendung von Fluor und von Fluorwasserstoff hauptsächlich in das Gebiet der organischen Chemie gehört, wird erst in einem späteren Aufsatz näher von diesen Dingen zu sprechen sein. Über wichtige Gebiete nichtmetallischer Fluorverbindungen wird nach der Auslandsliteratur im Chem. Zbl. 1947, I, 877, und II, 162, referiert. Ein sehr guter allgemein zusammenfassender Bericht rührt auch von Jonas her (Angew. Chem. **61**, 32—33, 1949), während Specht über eine interessante analytische Bestimmung des Fluors als PbClF berichtet (ebenda S. 44).

Die Anwendung von Kryolith und anderen Fluorverbindungen in der Emaille- und Glasindustrie ist schon lange gebräuchlich (DRP 4991, 31112 33425). Das DRP 222716 ist ein Beispiel dafür, daß Fluornatrium auch bei Herstellung von Eiweißnährpräparaten Anwendung finden kann. Die Gewinnung von Stärkezucker durch Aufschluß von Stärke mittels Flußsäure ist aus DRP 103592 ersichtlich. Über therapeutische Fluorpräparate berichtet Kraft in Angew. Chem. A **60**, 248 (1948). Die Erzeugung von synthetischem Glimmer durch langsames Erstarren einer Schmelze aus Silikaten und Fluorsilikaten wird im FP 893127 näher beschrieben. Ein Aufsatz in Chem. Trade J. **122**, 369 (1948), beschäftigt sich mit der Herstellung von synthetischem Kryolith aus Kieselfluorwasserstoffsäure. Von sonstigen interessanten Verbindungen seien ein Kohlenstoffmonofluorid aus Graphit und Fluor (Z. anorg. Chem. **253**, 281, 1947; Ind. Engng. Chem. **39**, 290, 1947), ein Fluorperchlorat (J. Amer. Chem. Soc. **69**, 677, 1947) und ein Fluorphosphat, das ein außerordentlich starkes Atmungsgift ist, erwähnt (Chem. and Ind. 1947, 117). Das Freon, d. i. Difluordichlormethan, spielt als Füllmittel für Kompressionskältemaschinen und als Aerosol bzw. Treibgas für Schädlingsbekämpfungsmittel in der neuesten Zeit eine wesentliche Rolle (Agric. Chem. **3**, Nr. 10, 40, 1948; Soap and Sanitary Chemicals **24**, Nr. 11, 127, 129, 1948). In einem Vortrag, der in Angew. Chem. A **60**, 73 (1948), referiert wird, verbreitet sich Emeléus über Halogen-Fluoride.

Das ganze Gebiet soll nicht abgeschlossen werden, ohne der äußerst zahlreichen Veröffentlichungen und Patente wenigstens in größter Kürze zu gedenken, die sich mit der Herstellung und Reinigung des Fluors beschäftigen: Ind. Engng. Chem. **39** (1947), 136, 255, 263, 266, 273, 275 279, 281, 314, 319; J. Amer. Chem. Soc. **46** (1924), 2175; Simons, Inorganic Syntheses, Bd. I, New York 1939, S. 138—142. Die Alkylierung mit Hilfe von Fluorwasserstoff wird z. B. im FP 918505 und in den allgemeinen Veröffentlichungen: Ind. Engng. Chem. **38** (1946), 147; Angew. Chem. A **60** (1948). 213, näher geschildert. Auch als selektives Lösungsmittel ist Flußsäure bekannt geworden (Angew. Chem. A **59**, 239, 1947). Die Verwendung von flüssigem Fluorwasserstoff als Lösungsmittel empfiehlt sich auch in solchen Fällen, wo es sich um Oxydationen organischer Verbindungen handelt (Angew. Chem. B **19**, 90, 1947; Ind. Engng. Chem. **39**, 290, 1947). Über die Verwendung von 98%iger Flußsäure zum Raffinieren von Teer usw. wird in Erdöl u. Kohle **I** (1948), 74, berichtet.

Selbstverständlich hatte auch die deutsche Fluorerzeugung im zweiten Weltkrieg eine Reihe von

[4]) Ellis, Hydrogenation of Organic Substances, 3. Aufl. (New York 1930), S. 528 ff.

nicht unbedeutenden Fortschritten zu verzeichnen (Ind. Engng. Chem. 39 (3), 12a 1947, zitiert nach Angew. Chem. B 19, 256, 1947). Träger der neuzeitlichen Entwicklung sind jedoch in allererster Linie die USA. Es ist dabei bemerkenswert, daß die Beschäftigung mit Fluor und Fluorverbindungen im großindustriellen Maßstab nicht nur die verarbeitende Industrie der Kohlenwasserstoffe und der Kunststoffe wesentlich bereichert hat, sondern daß sie auch ihrerseits eine sehr interessante Rückwirkung auf den Apparatebau nach sich zog. Die nähere Besprechung dieser Punkte scheidet, so interessant und wichtig sie im Einzelnen sein mag, in vorliegendem Rahmen gänzlich aus.

Berichtigung

Über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischem γ-Eisen(III)-oxyd im hochfrequenten Wechselfeld

Von Friedrich Wagenknecht
Kolloid-Z. **112**, 35 (1949)

Die beiden letzten Werte in Tab. 7, Spalte XIIIa (Seite 50) lauten richtig:

$\overline{4{,}42}$ und $\overline{3{,}35}$

Auf Seite 51, 4. Zeile lautet die Strukturformel richtig:

$$Fe^{3+}_{1^2/_3}\, Fe^{3+}\, O_4$$

Bücherbesprechungen

Physikalische Chemie in Medizin und Biologie. Von W. Bladergroen-Binningen/Basel. 2. Auflage XXIV/675 Seiten mit 193 Abbildungen (Basel 1949, Wepf u. Co. Verlag), Preis geb. sfr. 45.

Der Autor hat es sich zur Aufgabe gemacht, den angehenden und den praktischen Ärzten unter Beschränkung des Mathematischen auf ein Minimum die Grundlagen und neueren Ergebnisse der Forschung aufzuzeigen.

Im ersten Drittel des Werkes finden wir physikalische, chemische und physikalisch-chemische Grundlagen. In insgesamt 14 Kapiteln ist vom Wirkungsquantum, der Relativitätstheorie, der Ungenauigkeitsrelation und der Kernphysik über Gleichgewichte und kolloidchemische Vorgänge bis zu Strukturen der lebenden Substanz, der biologischen Oxydation und den Stoffwechselproblemen viel Wissenswertes mit Fleiß zu einer großen Übersicht zusammengetragen. Bei der Vielzahl der behandelten Dinge mußte freilich das eine oder andere zuweilen zu kurz kommen.

Von der Chromatographie erhält der Leser kein deutliches Bild. Das Modell der künstlichen Drüsenzelle ist nicht mehr als ein äußerliches Analogon. Bei den Kolloiden des Blutes ist das Periston nicht erwähnt. Die Definition der Kolloidelektrolyte ist nicht exakt. Schutzwirkung als eine Umhüllung durch hydrophile Teilchen ist bewiesen. Die Definition der Synaerese kann nicht befriedigen. Proteine denaturieren unterhalb 100°. Im Ultramikroskop sind Gelstrukturen nicht ohne weiteres zu erkennen. Von einem isoelektrischen Punkt des Goldsols kann man nicht sprechen. Methylenblau ist nicht kolloid sondern molekular gelöst.

Von Druckfehlern stört die ungewöhnliche Schreibweise des Namens Debye als Debije. Die Unterschrift unter Abb. 7 muß heißen H_2O statt H_2. Die Bildung von NaCl in Abb. 4 ist irreführend.

An Literatur ist ausführlich das ausländische Schrifttum berücksichtigt.

Daß ein Bedürfnis für das Buch vorliegt, beweist die Tatsache, daß es bereits in der 2. Auflage erscheint. Es wird durch die Fülle des Dargebotenen trotz kleiner Mängel seine Aufgabe erfüllen und seinen Lesern als den Studierenden der Medizin und als den praktischen Ärzten manche Anregungen bieten und weiteren Anklang finden.

Thiele (Kiel)

Fibre science (Faserkunde). Von J. M. Preston-Manchester, XIV/341 Seiten mit mehreren Abbildungen (Manchester 1949, The Textile Institute). Preis geb. 30 Sh.

„Zum ersten Mal in der Geschichte sind wesentliche Kenntnisse über die Struktur von Fasern zugänglich, die ihr Verhalten zu erklären und zu deuten gestatten..... So besteht kein Grund mehr, daß die Anwendung der wissenschaftlichen Methode und der wissenschaftlichen Erkenntnisse nicht zu einer großen Umwälzung auf textilem Gebiet führen sollte, von dem die Entwicklung der synthetischen Fasern nur ein Vorgeschmack ist. Das einzig große Hindernis ist noch der Mangel, die positive Leistung der Textilwissenschaft und die Wirkung der neuen technischen Entwicklungskräfte, die von der Dynamik der Forschung ausgeübt werden, abzuschätzen."

Dies sind Worte aus der Einführung zu diesem Buch.

Tatsächlich sind unsere Kenntnisse über den Zusammenhang von Struktur und Eigenschaften bei Textilfasern, nicht zuletzt durch die außerordentliche Entwicklung auf dem Gebiete der Hochpolymeren, ungewöhnlich gewachsen. Die Probleme der Fasern wurden gerade in dem letzten Jahrzehnt besonders stark bearbeitet, und so ist es wertvoll, die Ergebnisse von ersten Fachleuten in klarer Weise zusammengefaßt dargestellt zu finden. Das Buch enthält, nach einem einleitenden Überblick über die Gesamtproblematik von Preston selbst, Abschnitte über die makromolekulare Struktur im allgemeinen, über verschiedene Fasertypen, einschließlich der synthetischen, über das Quellen und Lösen, die mechanischen und die optischen Eigenschaften, über die Methoden der Untersuchung mittels Röntgenstreuung, über Gestalt und Größe der Moleküle in der Lösung, über die Auswirkung des Färbens. In besonderer Weise wird das Zusammenwirken von kristallinen und amorphen Bereichen auf die Eigenschaften der Fasern diskutiert und die Überstruktur der Naturfasern behandelt. In einem letzten Abschnitt sind die synthetischen Fasern bis zu den modernsten Typen behandelt.

So entrollt sich dem Leser in dem Buch ein geschlossener Überblick über das gesamte Gebiet der Faserkunde, und zwar über die wissenschaftlichen Ergebnisse auf diesem Gebiet. Die rein technische und Fertigungsseite wird kaum gestreift, ganz im Gegensatz z. B. zu dem Buch von Götze. Gerade dies aber entspricht der Ab-

sicht des Buches: durch klare, zusammenfassende Darstellung des heutigen Standes der wissenschaftlichen Erkenntnisse die weitere Entwicklung auf dem Gebiete der Textilfasern voranzutreiben und dem Techniker diese Erkenntnisse zur Verwertung nutzbar zu machen.

England ist wohl das Land, das in Bezug auf textile Produktion die größten Erfahrungen besitzt, mit Manchester als seinem Zentrum. Die Namen englischer Forscher wie z. B. Astbury, Speakman, Haworth, werden stets mit der wissenschaftlichen Entwicklung besonders verbunden sein. Es fällt jedoch auf, daß in den Literaturangaben die immerhin nicht unerheblichen Beiträge deutscherseits zu den behandelten Problemen fast kaum zitiert zu finden sind, wenn auch der Gesamtumfang der Zitate relativ klein gehalten ist. Man findet wohl einmal den Namen Staudinger und einmal Lieser. Die Leistungen der Holländer (P. H. Hermans) der Schweden und der Amerikaner sind glücklicherweise voll gewürdigt. So mag es sein, daß die schlechte Zugänglichkeit der deutschen Literatur in der für wissenschaftliche Forschungen unglücklichen politischen Zerworfenheit der Welt in den Jahren des Entstehens dieses Buches hieran Schuld ist.

Insgesamt ist das Werk eine ausgezeichnete zusammenfassende Darstellung der neuen wissenschaftlichen Erkenntnisse auf dem Gebiet der Faserkunde, vorgebracht mit der so liebenswerten englischen Darstellungskunst auch schwieriger Probleme.

F. H. Müller (Marburg)

Chemismus und Konstitution. Von Bernd Eistert-Darmstadt, I. Band, X/387 Seiten mit 14 Abbildungen und 95 Tabellen. (Stuttgart 1948, Ferdinand Enke Verlag.) Preis geheftet DM 39.—, gebunden DM 41.50.

Das großangelegte Werk, dessen erster Band Ende 1948 erschienen ist, tritt an die Stelle einer ursprünglich geplanten Neuauflage des Büchleins „Tautomerie und Mesomerie“ (1938), mit dem der Autor viel Anerkennung gefunden hat. In der Tat sind die von ihm vertretenen Anschauungen in einem Jahrzehnt weitgehend bestätigt und zum Teil weiterentwickelt worden. Das für eine Neuauflage zu verarbeitende Material ist dabei derart angewachsen, daß diese nicht mehr in die „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge“ gepaßt hätte, in der die erste Auflage erschienen ist. Durch die Loslösung aus dieser Monographien-Serie ergab sich zugleich die Möglichkeit, den Rahmen des Werks weiter zu spannen. Daß dies geschehen ist, zeigt bereits der neue Titel „Chemismus und Konstitution“. Dementsprechend behandelt der Autor auch viele Konstitutions- und Reaktionsfragen, die weder mit tautomeren, noch mit mesomeren Systemen etwas zu tun haben. Der erste Band gilt hauptsächlich derartigen allgemeineren Themen, zu denen aber auch die Einführung in den Mesomerie-Begriff gehört. Im zweiten Bande, der möglichst bald folgen soll, will der Autor tautomere Systeme, andere Umlagerungen und mesomere Ionen besprechen.

Der erste Band („Grundlagen und einige Anwendungen der chemischen Elektronentheorie“) gliedert sich in folgende zwölf Kapitel: 1. Kurzer Überblick über die Entwicklung unserer Vorstellungen über das Zustandekommen chemischer Verbindungen. 2. Atombau und formale Elektronentheorie einfacher chemischer Verbindungen. 3. Struktur- und Energiewerte. 4. Polarität und Polarisierbarkeit. 5. Die Grundlagen der Lichtabsorptionsmethoden. 6. Die Konjugation vom Standpunkt der Quantentheorie und der Mesomerie-Lehre. 7. Quantitative Beziehungen zwischen Struktur- und optischen Daten. 8. Grundzüge der chemischen Thermodynamik und Kinetik. 9. Allgemeines über Prototropie-Gleichgewichte (Säuren und Basen im engeren Sinne). 10. Die induktiven Effekte (F- und A-Effekt). 11. Zwischenmolekulare Kräfte, Molekül- und Komplexverbindungen. 12. Addition, Substitution und Eliminierung.

Nachdem sich Arbeitsweisen und Vorstellungen der anorganischen, organischen und physikalischen Chemie immer weiter voneinander entfernt hatten, begann unter dem Einfluß der bahnbrechenden Arbeiten von W. Kossel und G. N. Lewis in den zwanziger Jahren eine neue Synthese dieser Wissensgebiete zu einer „allgemeinen Chemie“ auf Grundlage der chemischen Elektronentheorie. Etwas später begannen dann auch theoretische Physiker wie E. Hückel, L. Pauling u. a. mit der Bearbeitung von Problemen der organischen Chemie mit ähnlichen Methoden, wie sie sich bei der Deutung des Atombaus und der Bildung einfacher Molekeln bewährt hatten. B. Eistert war bestrebt, das Zusammenwachsen der genannten Disziplinen zu einem einheitlichen Lehrgebäude in seinem Werk „Tautomerie und Mesomerie“ an zwei besonders wichtigen Erscheinungen darzustellen. Sein neues Werk verfolgt das gleiche Ziel auf wesentlich breiterer Grundlage. Gemeinsam ist beiden Werken die eindringliche Klarheit der Darstellung, die von einer ungewöhnlich großen Lehrbegabung zeugt. So führt der Autor den Leser zu einem tieferen Verständnis für viele Probleme, deren Deutung mit den klassischen Begriffen ausgeschlossen war. Die gilt z. B. für die Erklärung des Eintrittsorts von Substituenten bei den verschiedenen Substitutionstypen oder für die Begründung des Eintretens oder Ausbleibens einer Waldenschen Umkehrung, um aus der Fülle des Stoffs einmal zwei früher viel, aber vergeblich erörterte Probleme herauszugreifen. So überzeugt das ausgezeichnete Werk davon, daß die chemische Elektronentheorie auch für den organischen Chemiker unentbehrlich geworden ist. Besonders großes Interesse für den Kolloid-Chemiker besitzt das umfangreiche Kapitel über zwischenmolekulare Kräfte.

Auch die Ausstattung des Buchs verdient volle Anerkennung; der Druck ist groß und klar; Formeln und Abbildungen lassen an Deutlichkeit nichts zu wünschen übrig.

Anschütz (Maßbach/Schweinfurt)

The theory of solutions of high polymers. (Die Theorie der Lösungen der Hochpolymeren). Von A. R. Miller-Cambridge, 118 Seiten mit 12 Abbildungen. (Oxford 1948, Oxford University Press.). Preis geb. 12 s 6 d.

Die merkwürdigen thermodynamischen Eigenschaften der hochmolekularen Lösungen, insbesondere die großen Abweichungen vom van't Hoffschen Gesetz des osmotischen Druckes auch in den verdünntesten Lösungen, sind erst in den letzten acht Jahren theoretisch geklärt worden. Die Theorie hat jetzt einen gewissen Abschluß erreicht, so daß sie weiteren Kreisen vorgelegt werden kann. Denn diese Dinge sind nicht nur für den auf verwandten Gebieten arbeitenden Theoretiker interessant, sondern von eminenter prak-

tischer Bedeutung für jeden, der mit Molekulargewichtsbestimmungen hochpolymerer Stoffe zu tun hat. Man kann sich für ein derartiges Unternehmen kaum einen geeigneteren Autor vorstellen als A. R. Miller, der aus der Fowlerschen Schule die intime Kenntnis der Statistischen Mechanik mitbringt und als Mitarbeiter der British Rubber Producers Research Association auch mit den experimentellen Ergebnissen bestens vertraut ist, der schließlich (das ist das Wichtigste) durch grundlegende Untersuchungen das Gebiet selbst entscheidend gefördert hat. So ist ein Buch entstanden, daß man als Muster einer wissenschaftlichen Monographie bezeichnen darf.

Die Einleitung entwickelt in gedrängter Form die notwendigen Grundbegriffe aus der Statistischen Mechanik und die statistische Theorie der streng regulären Lösung. In Kapitel 2 werden zunächst einige Beziehungen über die Zahlen von verschiedenen Paaren nächster Nachbarn in hochmolekularen Lösungen abgeleitet. Anschließend wird die große Verteilungsfunktion für derartige Systeme aufgestellt. An Hand der Kritik einer Arbeit von Alfrey und Mark werden die hier bei der Berechnung des Kombinationsfaktors auftretenden Schwierigkeiten in sehr instruktiver Weise erläutert. Der eigentliche Schwerpunkt des Buches liegt in Kapitel 3. Hier wird zunächst in allgemeiner Form das Bethesche Näherungsverfahren und seine Beziehung zu den Methoden von Kirkwood und Bragg-Williams behandelt. Die Rechnung wird dann für athermische Gemische von Monomeren und Dimeren, sowie Monomeren und Trimeren explizit durchgeführt. Die Extrapolation dieser Formeln auf eine beliebige Zahl von Kettengliedern ergibt die Freie Energie der Mischung für athermische Lösungen hochpolymerer Fadenmoleküle. Anschließend werden die Methoden zur direkten Berechnung des Kombinationsfaktors, die Auffüllmethode (Flory, Huggins,) und die Methode der virtuellen Moleküle (Münster), kurz erläutert. Den Abschluß des Kapitels bildet der Beweis, daß die oben erwähnte Extrapolation korrekt ist. Er wird kinetisch nach Guggenheim und rein statistisch nach einer bisher nicht publizierten Methode von Miller geführt. In Kapitel 4 wird die Theorie mit den experimentellen Ergebnissen an Polystyrol- und Kautschuklösungen verglichen. Im allgemeinen ergibt sich gute Übereinstimmung. Man darf daher den Schluß ziehen, daß die charakteristischen Eigenschaften der hochmolekularen Lösungen von der Theorie im Prinzip richtig erklärt werden. In sehr verdünnten Lösungen treten allerdings unverkennbare Diskrepanzen auf. In Kapitel 5 wird daher die Frage untersucht, ob dafür die Vernachlässigung der Mischungswärme verantwortlich ist. Die Rechnung wird nach der „quasi-chemischen Methode" von Guggenheim durchgeführt, deren Aequivalenz mit dem Betheschen Verfahren nachgewiesen wird. Es zeigt sich, daß der Einfluß der Mischungswärme nur sehr gering ist und die Diskrepanzen nicht zu beseitigen vermag. In dem Schlußkapitel wird daher die Frage untersucht, in welchen Richtungen die Theorie noch zu verfeinern ist. Dabei wird in überzeugender Weise gezeigt, daß zur Erklärung der erwähnten Diskrepanzen nur die Verknäulung der Fadenmoleküle in Betracht kommt, die in den bisherigen Rechnungen nicht ausreichend berücksichtigt ist.

Daß Millers Buch wissenschaftlich makellos ist, bedarf kaum der Erwähnung. Es verdient aber angemerkt zu werden, daß die Kunst der Darstellung die Lektüre zu einem erlesenen Genuß macht. Die schwierigsten Probleme werden hier klar und durchsichtig, und die architektonische Schönheit der Theorie tritt plastisch hervor.

Leider wird das Millersche Buch (dessen vorzügliche Ausstattung einen gleichzeitig erfreut und etwas melancholisch macht) in Deutschland wohl für die nächste Zeit noch schwer zugänglich bleiben. Es ist indessen nicht zu verkennen, daß es den meisten Chemikern und auch manchen Physikochemikern große Schwierigkeiten bietet. Hier liegt ein Problem in der Ausbildung unseres Nachwuchses, welches die ernste Aufmerksamkeit derjenigen, die verantwortlich sind, verdient.

Münster (Wiesbaden-Kostheim)

Referate

III. Kolloidforschung

Münster, A.-Wiesbaden-Kostheim, **Über Grundlagen und Ergebnisse der statistischen Theorie makromolekularer Lösungen.** (Makromol. Chem. **2**, 227, 1948).

Die Grundlagen der statistischen Theorie makromolekularer Lösungen werden entwickelt. Das Problem der athermischen Lösung wird mittels der Methode der virtuellen Moleküle behandelt und insbesondere der Störungseffekt eingehend erörtert. Die allgemeinen Formeln werden auf die Spezialfälle der Kugelmoleküle, der starren gestreckten und der beweglichen Fadenmoleküle angewandt und die vollständigen Ableitungen des Störungsparameters durchgeführt. Die Diskussion der Ergebnisse ergibt weitgehende Übereinstimmung mit denen anderer Autoren und den experimentellen Daten. Die statistische Theorie der Solvatation wird in ihren Grundzügen skizziert, und es werden einige Ergebnisse besprochen.

Eigenreferat

Hengstenberg J. und G. V. Schulz-Mainz, **Molekulargewichtsbestimmungen an Polystyrolen mit Hilfe der Geschwindigkeits-Ultrazentrifuge und des osmotischen Drucks.** (Makromol. Chem. **2**, 5—36, 1948).

Bei Molekulargewichtsbestimmungen mit der Geschwindigkeits-Ultrazentrifuge (GUZ) sind je nach Wahl des Durchschnittswertes für die Sedimentationskonstante s und die Diffusionskonstante D auf Grund von drei verschiedenen Möglichkeiten der Mittelwertsbildung (Zahlendurchschnitt, Gewichtsdurchschnitt, Z-Durchschnitt) 9 verschiedene Mittelwerte für das Molgewicht möglich. Verff. zeigen nun an unfraktionierten und fraktionierten Polystyrolen (PS) verschiedenen Polymerisationsgrades eine Methode auf, wie man auch ohne Kenntnis der Massenverteilung mit den osmotischen Werten vergleichbare Mittelwerte für das Molekulargewicht von PS aus Messungen mit der GUZ erhalten kann. Als Mittelwert von s wird der Wert am Massenmaximum gewählt. Nach Jullander stimmt dieser s-Wert bei symmetrischen Sedimentationskurven mit dem Gewichtsdurch-

schnitt von s überein, was experimentell an 4 PS-sorten bestätigt wird. Bei Berechnung von D ergibt sich innerhalb der Fehlergrenze Übereinstimmung des Gewichtsdurchschnitts mit dem nach der „Halbwertsbreitenmethode" und dem nach der „Flächenmethode" berechneten Wert, falls als Lösungsmittel Methylisopropylketon verwendet wird und das PS nicht zu uneinheitlich ist. Es wird dargelegt, wie am zweckmäßigsten die Bildung des Grenzwertes für s und D bei der Konzentration null zu erfolgen hat, wobei ein „reduzierter Reibungsfaktor" definiert wird, der unabhängig ist von Konzentration und Lösungsmittel. Die vorhandene Streuung der so ermittelten Molekulargewichte gegenüber den osmotischen wird auf die Summierung der Meßfehler von 3 experimentellen Methoden (osmot. Molgewicht, Sedimentationskonstante, Diffusionskonstante) zurückgeführt. Die Werte werden mit den viskosimetrischen Molekulargewichten verglichen. Die Abweichungen sind auf Verzweigungen der PS-Moleküle und auf die verschiedene Polymolekularität der PS-Sorten zurückzuführen. Besonders große Streuung zeigen die aus dem Fikentscherschen k-Wert errechneten Molgewichte.

Es wird nun versucht aus den ermittelten Reibungsdaten Anhaltspunkte für die Gestalt der PS-Moleküle zu gewinnen. Es lassen sich für die Modelle der durchspülten und der undurchspülten Knäuel bestimmte Voraussagen über die Abhängigkeit der Reibungsgrößen vom Molekulargewicht machen, welche anhand der Meßergebnisse geprüft werden. Demnach liegt PS in dem guten Lösungsmittel Toluol als durchspültes, in dem schlechten Lösungsmittel Methylisopropylketon als undurchspültes Knäuel vor. Bei ins einzelne gehenden Berechnungen versagen jedoch die mit Hilfe der Reibungsdaten gewonnenen Ansätze, woraus Verff. schließen, daß die Reibungsdaten allein nicht genügen, um eine sichere Darstellung der Gestalt von Makromolekülen zu geben.

Trautvetter (Troisdorf)

Brintzinger, H.-Heidenheim, **Die Ionengewichtsbestimmung mit der Dialysenmethode.** (Z. anorg. Chem. **256**, 89, 1948).

Der Verfasser nimmt hier Stellung zu den Angriffen gegen die von ihm entwickelte Dialysenmethode. Haase (Frankfurt a. M.)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Broser, W., **Die potentiometrische Titration, eine neue Methode zur Molekülgrößenbestimmung von Polyamiden.** (Makromol. Chem. **2**, 248, 1948).

In den Lösungen der Polyamide in m-Kresol verhalten sich die Aminoendgruppen wie starke, die Amidgruppen wie schwache bis mittelstarke Basen, während die endständigen Carboxylgruppen keinen wesentlichen Einfluß auf den elektrochemischen Charakter ausüben. Es ist daher im Prinzip eine Molekulargewichtsbestimmung durch Titration mit Säure möglich. Verf. leitet eine Formel ab, welche die Änderung der EMK als Funktion der Konzentrationen des Polyamids und der zugesetzten Titriersäure gibt. Ihre Diskussion ergibt, daß die Molekulargewichtsbestimmung auf dieser Grundlage für nicht zu hohe Polymerisationsgrade praktisch durchführbar ist. Aus dem Verlauf der Titrationskurven läßt sich die Dissoziationskonstante der Amidgruppen berechnen. Bei den Messungen dient als Indikatorelektrode eine Jenaer Glaselektrode, als Bezugselektrode eine gesättigte Kalomelelektrode. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch von 80% m-Kresol mit 20% Eisessig, als Titriersäure eine n/10 Lösung von $HClO_4$ in Eisessig verwandt. Die Versuche zeigen, daß die Methode bis zum Polymerisationsgrad 50 brauchbar ist. Bei Verbesserung der Meßmethode ließe sich die Grenze vielleicht bis zu Polymerisationsgraden von ca. 80 herausschieben.

Münster (Wiesbaden-Kostheim)

Ackermann, I., **Silikatglas als Trägerfolie für elektronenoptische Anordnungen.** (Optik **2**, 280, 1947).

Nach dem Verfahren von Möllenstedt werden dünnste Silikatglasfolien hergestellt. Zum Ausblasen der Kugeln wird Preßluft benutzt. Die Folien werden im Ofen im erhitzten Zustand auf oberflächlich erweichten Trägern aus dem gleichen Material aufgeschmolzen. So gelingt es, die Folie plan auszuspannen und ohne störende Bindemittel an dem Träger zu befestigen. Bis 600° C hat eine Folie aus Thüringer Glas die Eigenschaften, die man von einer Trägerfolie wünscht: gute Elektronendurchlässigkeit, kein störendes Eigenbeugungsbild, Strukturlosigkeit bei der übermikroskopischen Abbildung mit einer 27000fachen Vergrößerung. Für Temperaturen oberhalb 600° C bis 900° C werden Folien aus Jenaer Glas empfohlen.

Haase (Frankfurt a. M.)

Kinder, E. und A. Recknagel, **Über Fresnelsche Beugung beim Licht- und Elektronenmikroskop.** (Optik **2**, 346, 1947).

Fresnelsche Beugungsbilder, die beim unscharfen Einstellen entstehen, werden für die Beobachtung im Licht- und Elektronenmikroskop gegenübergestellt und eingehend diskutiert. Von besonderem Interesse sind die Bildunterschiede, welche bei zu großem oder zu kleinem Abstand des Objektes vom Objektiv beobachtet werden.

Haase (Frankfurt a. M.)

Rauch, W., **Vergleichende physikalische Untersuchungen an Natur- und Kunstseiden.** (Melliands Textilber. **29**, 185, 1948).

Der Verfasser beschreibt eigene elastische und elektrische Messungen, sowie Sorptions- und Bestrahlungsversuche an Naturseide, Wildspinnerseide, Viskose- und Azetatkunstseiden und an Perlonfaser. Die dazu erforderlichen spezifischen Gewichte der einzelnen Fasern wurden pyknometrisch in Toluol bestimmt. Die nach drei verschiedenen Methoden vorgenommenen Leitfähigkeitsmessungen führten zu übereinstimmenden Ergebnissen. Danach zeichnen sich die Naturseide mit Bast und die Perlonseide durch ein gleich gutes, hohes Isolationsvermögen aus ($n = 10^{-11}$ Ohm^{-1} cm^{-1}). Dagegen war die Wasserabsorption bei beiden Fasern verschieden. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% nahmen Perlon etwa 3%, Azetatseide 5% und Naturseide mit Bast etwa 10% Wasser auf. Unterschiedlich war auch ihr elastisches Verhalten und die Faserschädigung durch U. V.-Bestrahlung. Die Naturseiden zeigen einen großen, die Kunstseiden einen kleinen Elastizitätsmodul. Ultraviolettes Licht schädigt besonders stark Azetatkunstseide, wie aus Festigkeitsmessungen hervorging. Bei Naturseiden nähert sich diese Faserschädigung mit zunehmender Bestrahlungsdauer einem Grenzwert, während sie bei Perlon proportional mit der Bestrahlungsdauer zunimmt.

Teves (Wiesbaden-Kostheim)

Mühlethaler, K., **Elektronenoptische Untersuchungen über den Feinbau von Gelen.** (Makromol. Chem. **2**, 143, 1948).

Durchführung elektr.-opt. Strukturuntersuchungen an vier Vertretern retikular disperser Kolloide: I. V_2O_5 — Gel. An diesem Gel werden anhand elektr.-opt. Aufnahmen die beiden Bauprinzipien nach Frey-Wyssling für Gele mit Fadengerüst demonstriert (einphasige Gele, zweiphasige Gele). II. Schleime. Nachweis feiner Stränge von ca. 100 Å Durchmesser im Epidermisschleim des Quittensamens, welche n. A. des Verf. in Analogie zu Beobachtungen im licht-opt. Gebiet an anderen Samenschleimen (z. B. Cobaea scandens) die am chem. Aufbau der Epidermisschleime beteiligte Zellulose darstellen. III. Bakterienzellulose. Die elektr.-opt. Untersuchung der von Bakt. xylinoides in kohlehydrathaltiger Nährlösung ausgeschiedenen Zellulosemembran ergab Netzwerk feiner Stränge eingebettet in amorphe Substanz, die mit zunehmendem Alter der Membran verschwindet, so daß schließlich nur noch das Netzwerk von Zellulosesträngen übrigbleibt... Verf. schließt in Analogie zu diesem Befund an Bakterienzellulose auf ähnliche Vorgänge beim Aufbau der Zellulose in der Zellwand der Baumwollhaare. Danach würde die Zellulose zunächst als amorphes Gel in der Zellwand auftreten und dann langsam auskristallisieren. V. Zellulosefasern. Mit Hilfe einer neuen Ultraschall-Methodik werden Zellulosefasern verschiedener Herkunft (Samenschleim von Cobaea scandens, Baumwolle, Ramie, Hanf) zur Herstellung elektr.-opt. Präparate zerfasert. Anhand zahlreicher Aufnahmen wird gezeigt, daß strukturell ein stetiger Übergang besteht von den feinsten elektr.-opt. noch erkennbaren Fäden von ca. 80 bis 100 Å Dicke (Mizellarstränge nach Frey-Wyssling) bis zu den licht-opt. sichtbaren Fibrillen. Es sind weder vorgebildete Grenzflächen erkennbar, noch ist eine bestimmte Größenordnung bevorzugt. Die Dimension der Spaltstücke hängt lediglich von der Zerfaserungsart ab (Quellung, Kugelmühle, Beschallung). Dieser Befund steht in Widerspruch zu der Ansicht von Wergin über einen „backsteinartigen" Aufbau der Zellulose und bildet eine Bestätigung der Auffassung von Frey-Wyssling über die retikular disperse Struktur der Zellulosefaser. Trautvetter (Troisdorf)

VI. Biochemie und Medizin

Jirgensons, B., **Changes of viscosity associated with denaturation of some spheroproteins.** (Viskositätsveränderung bei der Denaturierung von Sphäroproteinen). (Makromol. Chem. **2**, 201, 1948).

Trockenes Casein auf 100° erhitzt zeigt in alkalischen und sauren Lösungen erhöhte Viskosität gegenüber nicht erhitztem Casein. Beim Erhitzen auf 50°—70° der wässrigen Lösung eines aus Kartoffelprotein erhaltenen albuminähnlichen Proteins wird starker Anstieg der Viskosität mit der Erhitzungsdauer (bis auf das 100-fache) gemessen. Werden alkalische Lösungen der Sphäroproteine Ovalbumin, Edestin und Serumglobulin auf 50°—60° erhitzt so beschreibt die Kurve aus Erhitzungsdauer und Viskosität ein Maximum. Auch die alkalischen Lösungen desaminnierter Sphäroproteine aus Casein, Ovalbumin, Hämoglobin, Edestin, Serumalbumin, Serumglobulin, Gliadin und dem albuminähnlichen Kartoffelprotein besitzen höhere Viskosität als die entsprechenden Lösungen der nativen Proteine. Ein desaminiertes Linearprotein (Gelatine) hingegen zeigt geringere Viskosität als das native Protein. Diese Befunde erklären sich durch die Annahme einer Aufspaltung der Sphäroproteine bei der Denaturierung in Linearproteine, von denen auf Grund ihrer Gestalt eine höhere Viskosität zu erwarten ist. Denaturierung von Linearproteinen führt zu kürzeren Bruchstücken, daher Abnahme der Viskosität. Durchläuft bei der Denaturierung von Sphäroproteinen die Viskosität ein Maximum, so deutet das auf Abbau der zunächst entstandenen Linearproteine hin.
Trautvetter (Troisdorf)

Waldschmidt-Leitz, E. und E. Günther, **Bausteinanalyse des Clupeins und Salmins.** (Makromol. Chem. **2**, 120, 1948).

Mit Hilfe der chromatographischen Methode unter Verwendung verschiedener spezifisch wirkender Adsorptionssysteme (Adsorbentien: Floridin XXF, Tonerde, aktive Erde Filtrol-Neutrol) gelang Bausteinanalyse der Protamine Clupein und Salmin. Das gefundene molekulare Verhältnis der Aminosäuren gleicht den älteren Befunden von Kossel u. Dakin und vor allem dem von Taylor weicht aber stark ab von dem neueren Ergebnis von Felix und Mayer, was mit der mangelnden Einheitlichkeit des Clupeins von Felix und Mayer erklärt wird.
Trautvetter (Troisdorf)

Thor, C. J. B. und W. F. Henderson, **Chitinxanthate.** (Kunstseide — Zellw. **25**, 272, 1947).

Chitin, gewonnen aus Garneelenabfällen nach Rigby (A. P. 2040879), läßt sich unter Einhaltung bestimmter Bedingungen als Xanthogenat in Lösung bringen, wobei für die Fließeigenschaften der Lösung die Vorbehandlung des Ausgangschitins von Bedeutung ist. Lösen und Regenerieren des Chitins kann erfolgen, ohne daß merkliche Deacetylierung oder Änderung im Verhalten gegenüber Quellungs- und Lösungsmitteln eintritt. Chitinfilme weisen etwa dieselbe Trockendehnung auf wie aus Viskose hergestellte Filme, ihre Naßfestigkeit ist jedoch wesentlich geringer. Chitinfilme sind färbbar mit sauren Farbstoffen; ein Mischfilm, gewonnen aus 1 Tl. Chitinxanthogenat und 2 Tln. Cellulosexanthogenat zeigt Anfärbbarkeit sowohl durch saure wie durch basische Farbstoffgruppen. Trautvetter (Troisdorf)

Täufel, K.-Potsdam-Rehbrücke, **Dreikohlenstoff-Verbindungen beim Umsatz von Fettsäuren und Fetten.** (Angew. Chem. **60**, 173, 1948).

Der Abbau höherer Fettsäuren im Intermediärstoffwechsel geht wahrscheinlich über höhere Aldehyde. Letztere entstehen auch in vitro unter dem Einfluß kurzwelligen Lichtes auf Laurinsäuremethylester und Glyzerin. Auch Neutralfette reagieren in diesem Sinne. Bei der Autoxydation in Folge von Durchleiten von Sauerstoff durch Ölsäure, Ölsäurenmethylester und Elaidinsäure bei 90° entstehen vor allem Aldehyde mit mehr als 6 C-Atomen. Bei Belichten herrschen Aldehyde niedrigerer Kettenlänge vor. Das charakteristischste Abbauprodukt der Autoxydation olefinischer Fette ist der Epihydrinaldehyd. Vorsichtige hydrolytische Sprengung der Sauerstoffbrücke jener Verbindung liefert Glyzerinaldehyd, worin der Autor einen Zusammenhang zum biologischen Umsatz der Kohlenhydrate erblickt. Epihydrinaldehyd entsteht auch nach Zugabe von Hydroperoxyd zu

Frischgemüse in Spuren. In Trockengemüse ist es immer eindeutig nachweisbar. Die Bildung von Epihydrinaldehyd bei der Autoxydation olefinischer Fette und Fettsäuren ist eine ausgesprochene Lichtreaktion. Über den Chemismus seiner Bildung ist nichts Sicheres bekannt, man weiß nur, daß die vorherige Bildung von Peroxyden Voraussetzung ist. In manchen Trockengemüsen ist auch Acrolein vorhanden und vermehrt sich bei Einwirkung von Luft. Es soll aus Glyzerin entstehen können, aber auch aus mehrfach ungesättigten Fettsäuren. Acrolein geht leicht in Epihydrinaldehyd über.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Siplet, H., S. A. Komarov und H. Shay, **Die Bestimmung von Muzin im Magensaft.** (J. biol. Chem. **176**, 545, 1948).

Das entwickelte Analysenverfahren beruht auf der photoelektrischen Bestimmung der durch Säurehydrolyse des Muzins freigesetzten Uronsäure nach Behandlung mit Tollens'schen Naphthoresorzin-Reagens. Von den beiden Maxima der Lichtabsorption ist das mit Filter 565 erhaltene typisch für Uronsäure, während die Absorption mit Filter 400 charakteristisch für Furfurol ist. Bei Verwendung von Menthylglukuronid als Standard werden reproduzierbare Ergebnisse mit Filter 565 bei Muzin, Mukoitinschwefelsäure und reinem Magensaft erhalten. Für verunreinigte Magensäfte empfiehlt sich eine gleichzeitige Berücksichtigung der mit Filter 400 gemessenen Absorption.

Auffallenderweise ist die Uronsäure des Magensafts, wie aus Versuchen mit Hunden hervorgeht, immer fast vollständig an Eiweiß gebunden. Nur ein kleiner Bruchteil scheint durch enzymatische Hydrolyse in Freiheit gesetzt zu werden. Die Muzinkonzentration ist im alkal. Magensaft, z. B. nach dem Fasten oder nach Instillation von Dodezylsulfonsaurem Natrium, am größten. Histaminverabreichung bewirkt dagegen ein sehr starkes Absinken des Muzingehaltes.

Schultze (Marburg)

Cartwright, G. E., E. L. Smith, D. M. Brown und M. M. Wintrobe, **Elektrophoretische Serumanalysen normaler und hypoproteinämischer Schweine.** (J. biol. Chem. **176**, 585, 1948).

Unter dem Einfluß einer sich über viele Monate erstreckenden eiweißarmen Ernährung wird das normale Eiweißspektrum des Schweineserums in charakteristischer Weise verschoben. In der Tiselius-Apparatur mit Hilfe der Longsworthschen Schlierentechnik aufgenommene Elektrophoresediagramme weisen eine beträchtliche Abnahme des Albumingehalts (von durchschnittlich 2,95% Albumin bei einem Normal-Gesamt-Eiweißgehalt von 6,7% bis zu Defizitwerten von durchschnittlich 0,76% Albumin bei 4,32% Gesamtprotein) auf. Gleichzeitig führt der chronische Eiweißmangel zu einer Vermehrung der α-Globuline, während der Fibrinogengehalt des Plasmas auf normaler Höhe verbleibt.

Schultze (Marburg)

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie

Kalpers, H., **Die Inkromierung von Stahl.** (Technik **3**, 116, 1948).

Nach dem Verfahren von Becker, Daeves und Steinberg (BDS-Verfahren, Inkromierung) lassen sich bei Stählen durch Verwendung gewisser Chromverbindungen rasch Diffusionszonen von geringer Tiefe herstellen, sodaß korrosionsbeständige Stähle mit chromfreiem Kern entstehen. Zur Darstellung werden die Stähle in eine an Chromchlorid angereicherte keramische Masse eingepackt und erhitzt. Die Inkromierungsschicht enthält bis zu 35% Cr, die Eindringtiefe beträgt bei abnehmendem Cr-Gehalt bis etwa 0,15 mm. Die durch dieses Verfahren eingesparten Chrom-Mengen sind außerordentlich; bei einer 20-Liter-Milchkanne werden z. B. 0,2 kg Cr benötigt gegen 1,4 kg bei Verwendung von Chromstahl. Die Inkromierungsschicht ist korrosionsfest und bis 800° zunderbeständig.

Gruner (Clausthal)

May, K., **Schwindung und Quellung beim Sintern von Metallen.** (Arch. Metallk. **2**, 154—163, 1948).

Die beim Sintern von Metallpulvern dilatometrisch bestimmbaren Volumenänderungen sind meist Schwindungsprozesse, und nur bei Mehrstoffsystemen seltener auch Volumenvergrößerungen (Quellungen). Beide lassen sich auf Reaktionen in den Kornoberflächen und auf solche im Korninnern zurückführen. Die Schwindung nimmt mit abnehmendem Korndurchmesser zu, ihr Verlauf läßt sich angenähert rechnerisch wiedergeben, wenn man die Schwindung auf die Annäherung der Oberflächen einander berührender Pulverkörner zurückführt. Die bei der Sinterung stattfindende Reduktion von Oxydhäuten, z. B. Fe_2O_3, veranlaßt mit zunehmender Sauerstoffbeladung des Kornes zunehmende Schwindung. Mit zunehmender Preßdichte nimmt die Schwindung in der Weise ab, daß der durch die Sinterung erreichte Dichtezuwachs zum Porenvolumen im gepreßten Zustande in einem konstanten, von der Preßdichte unabhängigem Verhältnis steht. Senkrecht und parallel zur Preßrichtung sind die Schwindungswerte, abhängig von der Kornform, verschieden. Die Temperaturabhängigkeit der Schwindung wird als Folge von „Sinterkräften" aufgefaßt, die durch das Wechselspiel von atomarer Beweglichkeit (Platzwechsel) und Anziehungskräften beeinflußt werden. Die bei Mehrstoffsystemen auftretende Quellung ist bedingt durch das mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgende Eindiffundieren der Legierungspartner ineinander: Erhält eine Komponente von der anderen durch Diffusion mehr Substanz als sie an diese abgibt, so quillt das Gerüst der vorwiegend empfangenden Komponente um bestimmte, berechenbare Beträge. Das wird im Einzelnen an den Systemen Fe-Ni (je 50%), Cu-Zn, Fe-C gezeigt.

Gruner (Clausthal)

Bernstorff, H., **Betrachtungen zum Reaktionsverlauf des Sinterungsvorganges von Eisenpulvern.** (Arch. Metallk. **2**, 103—106, 1948).

Aus der Änderung der Zugfestigkeit und der prozentualen Dehnung von Eisenpulvern (nach dem DPG-Schleuderverfahren hergestellt) nach dem Sintern bei 850—1300° im gereinigten Wasserstoffstrom wird auf den Verlauf des Sinterungsvorganges geschlossen. Der Hauptanstieg der Verfestigung wurde zwischen 0,71 und 0,79 T_F gefunden, also in einem Bereich, in dem Hüttig eine Desaktivierung durch Gitterdiffusion und eine Verkleinerung der Oberfläche durch Sammelkristallisation annimmt. Festigkeiten und Dehnung durchlaufen aber ein Minimum, das zwischen 2 und 6 Std. Sinterzeit liegt. Diese Zeitspanne ist

notwendig, um die sinterungshemmenden Kräfte zu beseitigen, z. B. Gaseinschlüsse, Oxydhäute usw. Festigkeitsverminderung durch die α-γ-Umwandlung bei 800—1000° wurde im Gegensatz zu anderen Autoren nicht gefunden. Wahrscheinlich findet Überlagerung eines solchen Effektes mit dem Beginn der festigkeitserhöhenden Reaktion statt. Alle diese zeitlichen Einflüsse treten jedoch bei hohen Temperaturen immer mehr zurück, sodaß die Kurve der Zerreißfestigkeit bzw. der Dehnung in Abhängigkeit von der Sinterzeit immer weniger Diskontinuitäten zeigt.

Gruner (Clausthal)

Weiner, R., **Die Korrosion von Silber durch Brom.** (Arch. Metallk. **1**, 281—284, 1947).

Die korrodierende Wirkung von Brom auf Feinsilber wird durch Wasser überraschenderweise nicht gefördert, wohl aber durch die Anwesenheit von Bromionen in Form von KBr, aber auch durch die Gegenwart von Feststoffen, die die sich bildende AgBr-Schicht, die höchstens einige Hundertstel mm stark ist, mechanisch entfernen, so daß dann mit einer raschen Zerstörung des Silbers gerechnet werden muß. Gruner (Clausthal)

Hüttig, G. F.-Graz, **Die theoretischen Grundlagen der Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern.** (Arch. Metallk. **2**, 93—99, 1948).

Verf. gibt zunächst einen Überblick über das Verhalten eines isolierten Einzelkriställchens im Verlauf einer Temperatursteigerung und bespricht neben den Vorgängen der Wärmeschwingungen der Gitterbestandteile und der Schmelzerscheinungen vor allem die als Selbstdiffusion bezeichneten Vorgänge im Kristallinnern und in der Kristalloberfläche, d. h. die aperiodischen Bewegungen der Gitterbestandteile, die entweder Platzwechselvorgänge sind oder auf regellosem Umherirren innerhalb des Gitters beruhen (vagabundierende Bestandteile). Hierbei ist besonders für den Frittungsverlauf diejenige Temperatur charakteristisch, bei der die Diffusion in merklichem Maße einsetzt. Zwischen der absoluten Temperatur des beginnenden Platzwechsels T_Z und der absoluten Schmelztemperatur T_F herrschen bestimmte Beziehungen, die durch die Tammannsche Relation $T_Z = \alpha T_F$ ausgedrückt werden können, wobei α für die verschiedenen Stoffklassen jeweils angenähert konstant ist. Abweichungen des Diffusionsverhaltens von den idealen Verhältnissen werden vor allem durch den Realkristall, durch Polymorphie und durch Verunreinigungen hervorgerufen. Besonders die letzteren können den Vorgang wesentlich beeinflussen, z. B. durch Hemmung der Diffusion bei der Frittung von Al-Pulver, dessen Körnchen mit einer Oxydhaut bedeckt sind, sodaß hier schon mehr oxydkeramische als pulvermetallurgische Vorgänge vorliegen. In einem Pulver aus gleichartigen Kriställchen liegt kein thermodynamisches Gleichgewicht vor, und die Einzelindividuen müssen sich bei allen Temperaturen zu einem größeren Kristall sammeln. Die Kinetik dieser zur Rekristallisation führenden Vorgänge ist durch verschiedene Möglichkeiten des Massetransport-Mechanismus bedingt. Die verschiedenen, an Frittungsprozessen beteiligten Elementarvorgänge und ihr Vorherrschen in bestimmten Temperaturgebieten veranlassen einen bestimmten Ablauf des Frittungsvorganges, der in einzelne Perioden gegliedert werden kann, die ihrerseits Vorgängen ähnlich sind, wie sie beim thermisch bedingten Übergang amorpher, gefällter Stoffe in kristalline bereits erkannt wurden, und die durch bestimmte Eigenschaftsänderungen gekennzeichnet sind. Verf. benutzt hier wie dort die gleichen Bezeichnungen der einzelnen Reaktionsperioden (z. B. Abdeckungs-, Alterungs-, Desaktivierungs-, Ausheilungsperiode), und gibt ihren Bereich durch eine zahlenmäßige Begrenzung des α-Wertes der Tammannschen Relation wieder.

Gruner (Clausthal)

Tödt, F., **Über den Schutz von Eisenteilen, die mit Seewasser in Berührung stehen, durch galvanische Berührung mit Zink.** (Arch. Metallk. **1**, 288—289, 1947).

Zink vermag im künstlichen Seewasser eine um das 500—1000-fach größere Eisenoberfläche völlig vor Korrosion zu schützen, wobei die chemische Zusammensetzung des Zinks, die Schutzschichtbildung der Zinkoberfläche, die am Zink herrschende Stromdichte und der p_H-Wert des Seewassers eine wesentliche Rolle spielen.

Gruner (Clausthal)

Cupr, V., **Die elektrochemische Untersuchung der durch basische Überzüge geschützten Metalle.** (Arch. Metallk. **1**, 264—267, 1947).

Auf Grund eines experimentellen Studiums der Metallpassivität werden die Möglichkeiten zur elektrochemischen Untersuchung der mit basischen Salzen geschützten Metalle besprochen. Die vorgeschlagenen Prüfungen betreffen die Abhängigkeit der Gesamtpotentiale der Metalle von der Azidität der Lösungen, ferner die Stromstärken, die bei der kathodischen Polarisation zu einer plötzlichen Änderung des Potentials geschützter Metalle zu negativen Werten nötig sind, und den Deckschichtenwiderstand. Gruner (Clausthal)

Bassi, G., **Einfluß einer thermischen Vorbehandlung auf die Korngröße von ausgehärteten Blechen einer Legierung der Gattung Al-Cu-Mg nach kritischer Verformung.** (Metallforschg. **2**, 191, 192, 1947).

Durch Anlassen einer Legierung aus Al-Cu-Mg kann nach dem Abschrecken von 510° im Temperaturbereich von 200—250° nach kritischer Verformung und anschließender Homogenisierungsglühung das Kornwachstum unterbunden werden. Als Ursache für diese Erscheinung wird das Inlösunggehen der $CuAl_2$-Säume angenommen.

Gruner (Clausthal)

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe

Ackermann, I., **Zur Struktur von Glas.** (Optik **3**, 47, 1948).

Sowohl in Röntgenstrahl- wie auch in Elektronenstrahlbeugungsaufnahmen von Kieselglas findet man, daß der intensivste breite Ring ungefähr an der gleichen Stelle liegt wie der stärkste Reflex bei einem Cristobalitkristall. Auch zu dem zweiten starken Ring im Glasbeugungsbild findet sich ein starker Ring im Cristobalitdiagramm. An die Verwandtschaft der Beugungsbilder knüpft die Kristallittheorie des Glases an. Andererseits zeigt das Beugungsbild von Kieselglas Abweichungen, die eine große Vorsicht in der Deutung fordern. Während einige schwache Kristallreflexe im Glas wieder auftreten, kommen gewisse starke Kristallreflexe überhaupt nicht oder nur schwach vor. Die Theorie zeigt nun, daß diese Abweichungen

sich gerade dann ergeben, wenn man bei der Behandlung des Beugungsproblems nicht nach der Methode der Gitterinterferenzen, sondern nach der Methode der Gas- und Flüssigkeitsinterferenzen vorgeht. So erhält man für die im Glas vorkommenden nächsten Atomabstände zwar Zahlenwerte, die mit den formal berechneten Netzebenenabständen teilweise übereinstimmen, aber gerade aus dem Fehlen gewisser Kristallmaxima im Glasbild folgt, daß es bei Glas ebensowenig wie bei Gasen und Flüssigkeiten einen Sinn hat, von Netzebenenabständen zu reden. Die grobe Übereinstimmung der Beugungsbilder kann nur so gedeutet werden, daß in einer kleinen Umgebung des Zentralatoms die Lagerung der Atome zueinander etwa die gleiche ist wie in dem Kristall. Die Entscheidung, ob im Glas Kristallite vorliegen oder ob ein unregelmäßiges und unperiodisches Netzwerk anzunehmen ist, läßt sich auf Grund von Beugungsbildern bei kleinen Beugungswinkeln treffen. Nach Warren zeigen Röntgenbeugungsbilder von Glas bei kleinen Beugungswinkeln keine Intensität. Das spricht gegen die Annahme eines Gemenges von kleinen Kristallen. Elektronenbeugungsbilder von Glas, welche bei kleinen Beugungswinkeln starke Intensität zeigen, lassen sich wegen der starken inkohärenten Streustrahlung nicht zu einer eindeutigen Entscheidung heranziehen.

Haase (Frankfurt a. M.)

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben.

Kufferath, A. **Die Sulfohalogenide als Hilfsmittel der Textilveredelung.** (Melliands Textilber **27**, 202, 1946.)

Diese „Mersole" und ihre Verseifungsprodukte, die „Mersolate" sind vielfach an Stelle von Türkischrotsol und von Fettalkoholsulfonaten getreten. Sie gestatten gute Entfettung von Rohwolle. Zusatz zu Schlichte bringt eine leichtere Durchtränkung des Textilstoffs. Sie erhöhen die Bleichwirkung, ohne die Faser zu schädigen. Bei Zusatz von 10 Prozent Sulfohalogenid zu einer Seifenlösung wird die Wirkung der Härtebildner des Wassers ausgeschlossen. Die Entbastung der Seide wird erleichtert. Man kann 100 Teile Öl in 200 Teilen boraxhaltigem Wasser emulgieren, wenn man 5 bis 25 Teile Sulfohalogenid zugibt. Durch Verdünnung mit Wasser auf 1 bis 6 Prozent Ölgehalt entsteht ein gutes Schmelzmittel. Durch Mischung mit Pigmenten erhält man Pasten für den Zeugdruck. Die von ihnen bedingte Erhöhung der Schaumbildung macht sie als Zusatz im Feuerlöschmittel durch Schaum brauchbar.

R. E. Liesegang † (Bad Homburg).

q) Kunststoffe

Saechtling, H. J., **Chemische Beständigkeit von Weichmipolam.** (Kunststoffe, **36**, 31, 1946.)

Die Einflußnahme der wichtigsten chemischen Angriffsmittel, nämlich Wasser, Neutralsalzlösungen, Laugen, Säuren und organische Chemikalien auf Weichmipolam (= weichgestellte Erzeugnisse auf Polyvinylchlorid- oder -mischpolymerisat-Grundlage) wird gemessen durch die eingetretene Veränderung von Weichheitszahl, Maß und Gewicht. Diese Einflußnahme kann erfolgen 1. durch reversible Quellung mit Wasser oder wässr. Neutralsalzlösungen (keine Schädigung nach dem Austrocknen), 2. durch Herauslösen von Weichmacher mittels organischer Flüssigkeiten (Verarmung an Weichmacher, Verhärtung des Materials nach dem Trocknen), 3. durch chemische Zersetzung des Materials, hauptsächlich des Weichmachers, durch stark angreifende Chemikalien wie Säuren und Laugen (Versprödung des Materials bereits im feuchten Zustand). Da allgemein die Weichmacher chemisch unbeständiger sind als die Vinylchloridpolymerisate oder -mischpolymerisate, hängt Art und Größe der Unbeständigkeit von Weichmipolam weitgehend vom Weichmacher und seiner Konzentration ab. Tabellen und Abbildungen unterrichten über Ergebnisse an PCU + Trikresylphosphat (widerstandsfähiger Weichmacher), PCU + Plastomoll TV (wenig widerstandsfähig) und Weichmipolam MP 190. Eine weitere Beeinflussung des Materials kann an Berührungsstellen mit anderen thermoplastischen Massen durch Weichmacherwanderung erfolgen. Als Beispiel für die systematische Untersuchung auf alle für den Verwendungszweck in Frage kommenden Angriffsmittel wird die Beständigkeitsliste für eine Weichmipolamsorte mitgeteilt.

Trautvetter (Troisdorf)

Boutry, G. A. u. Gast, Th., **Kunststoffe als optische Gläser.** (Kunststoffe, **36**, 37, 1946.)

Die Eignung von Kunststoffen (z. B. Polystyrol, Harnstoff-Formaldehydharz, Acrylsäure-, Methacrylsäure-Polymerisate) für optische Gläser ist gegeben durch ihre hohe Durchlässigkeit (z. B. Polyacrylat besitzt fast volle Durchlässigkeit bis $\lambda = 1\,\mu$) und die Möglichkeit durch Zusätze Brechungsindex und Dispersion in Gebiete zu verlegen, die mit anorganischen Gläsern nicht zugänglich sind. Eine Begrenzung erfährt ihre Verwendung für optische Zwecke durch die mechanischen und thermischen Eigenschaften. Die Herstellung von Linsen z. B. aus Polymethacrylsäuremethylester erfolgt durch Polymerisation der monomeren Flüssigkeit in geschliffenen Glasformen. So erhält man optisch isotrope Drehkörper, die nur in der Randzone Doppelbrechung aufweisen. Die Streuung der Brechungsindizes für verschiedene Proben gleicher Polymerisationstemperatur bewegt sich um Einheiten der vierten Dezimale. Die Reproduzierbarkeit liegt damit wesentlich günstiger als bei der Herstellung anorganischer Gläser (Streuung der Brechungsindizes um Einheiten der dritten Dezimale). Nach diesem Verfahren wurden Linsen bis zu 7 cm Durchmesser und 8 mm Dicke und zwar plankonvexe, bikonvexe, plankonkave und bikonkave Linsen sowie planparallele Platten hergestellt. An der Herstellung eines korrogierten zweilinsigen Achromaten wird gearbeitet.

Trautvetter (Troisdorf)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Doz. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Otto Specht, Frankfurt a. M.-Eschersheim, Häberlinstraße 45
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W. Carl Winter, Darmstadt

Technische Fortschrittsberichte
Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen · Band 47

Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen

Von Dr. R. Lüde - Mannheim
2., verbesserte Auflage, XI/235 Seiten mit 62 Abbildungen 1949 brosch. DM 14.—, geb. DM 15.—

Aus dem Inhalt: I. Allgemeines — II. Pflanzliche Fette und Öle — III. Ölmühlenschädlinge und ihre Bekämpfung — IV. Ausgewählte Beispiele aus der Saatenverarbeitung — V. Die Betriebskontrolle — VI. Tierische Fette und Öle — VII. Tierkörperverwertung — VIII. Spülwasserfette — IX. Fettlösliche Vitamine — X. Synthetische Fettbildung — XI. Werkstoffe und Korrosionsschutz — XII. Schlußbetrachtung — XIII. Kennzahlen wichtiger Rohstoffe und deren Erzeugnisse

---

Chemische Unterrichtsversuche

Ausgewählte Beispiele für den Gebrauch an Hochschulen und höheren Lehranstalten

Von Dr. H. Rheinboldt – Sao Paulo
2., verbesserte Auflage mit XVIII/352 Seiten mit 122 Abbildungen 1949 geb. DM 13.—
neu herausgegeben von Dr. O. Schmitz-Du Mont – Bonn

Aus dem Inhalt: Allgemeines — I. Grundstoff — II. Hydride — III. Halide — IV. Oxyde — V. Hydroxyde — VI. Oxosäuren und Oxosalze — VII. Peroxyde, Peroxosäuren und Peroxosalze — VIII. Sulfide — IX. Nitride — X. Carbide — Autorenregister — Sachregister

---

Verlag von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig
Auslieferung für die Westzonen: Dr. Dietrich Steinkopff Verlag · Frankfurt am Main

---

Im Herbst dieses Jahres erscheint

Praktikum als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie

Von Dozent Dr. Heinrich Thiele – Kiel
Etwa 220 Seiten mit 120 Abbildungen, Preis ca. DM 14.—

I. Abgrenzung des Gebiets — II. Darstellung — III. Dialyse — IV. Ultrafiltration — V. Flockung — VI. Sensibilisierung und Schutzwirkung — VII. Peptisation — VIII. Auflösung — IX. Emulsionen — X. Aerosole — XI. Adsorption — XII. Chromatographische Adsorption — XIII. Ionenaustausch — XIV. Färberei und Gerben — XV. Reaktionen an Grenzflächen — XVI. Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — XVII. Optische Anisotropie — XVIII. Elektrisches Verhalten — XIX. Oberflächenspannung — XX. Oberflächenfilme — XXI. Schäume — XXII. Flotation — XXIII. Viskosität — XXIV. Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Dilatanz, Spinnbarkeit, Klebwirkung und Platizität — XXV. Quellung — XXVI. Ionotropie — XXVII. Gele und Gallerten — XXVIII. Reaktionen in Gallerten — XXIX. Koazervation und Synaerese — XXX. Trennen von Dispersoiden — XXXI. Kolloidanalyse — XXXII. Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — XXXIII. Mizellstruktur — Sachregister — Autorenregister

---

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT AM MAIN

Filed in Stacks

STRUKTURMECHANIK

Ein Beitrag zur Physik der Kolloide

von

Dr.-Ing. HANS UMSTÄTTER

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie
Berlin-Dahlem

XVI, 238 Seiten mit einem Titelbild, 143 Abbildungen und 34 Tabellen
Preis: Broschiert DM 17.—, gebunden DM 19.—

Es handelt sich hier um einen wichtigen Beitrag zu dem interessanten Gebiet der „Fließkunde". In dem Buch wird das mechanisch-thermische Verhalten der Materie untersucht. Die Modelle werden dabei vorwiegend der Kolloidchemie entlehnt, weil diese am meisten von den Gesetzen der klassischen Mechanik abweichen. Das Buch demonstriert die Gesetzmäßigkeiten als Grundlagen für die praktische Anwendbarkeit auf den größten Teil aller Natur- und Kunststoffe.

Aus dem Inhaltsverzeichnis:

I. Strukturmechanik rheonomer Systeme — Grundzüge der Extremalrechnung — Die Transformation der Zeit — Die Ausbreitung der Dispersion der Scherwellen — Das Maxwellsche Relaxionstheorem — Das Scherspannungsdiagramm — Die zähelastische Hysteresis — Zur Rheologie der Fließkurve — Ein Theorem der Turbulenz — Viskosität und Temperatur — Viskosität und Druck — Viskosität und Raumerfüllung.

II. Aggregationskinetik übermolekularer Systeme — Die Ostwaldsche Systematik der Metastrukturen – Kinetik präkristalliner Phasen – Starre und unstarre Molekeln – Kohäsion und Valenz — Eine Zustandsgleichung für Flüssigkeiten — Grundlagen der Aggregationskinetik – Relaxation und Löslichkeit – Viskosität und Molekulargewicht — Innere Reibung und Grenzphasenreibung — Vom Wesen der inneren Reibung.

Anhang — Grundlagen und Fehlerquellen der Viskosimetrie — Graphische Hilfsmittel — Formelzeichen — Formelsammlung — Fremdwörterverzeichnis — Dimensionstabelle.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF · DRESDEN UND LEIPZIG
Auslieferung für die Westzonen: Dr. Dietrich Steinkopff Verlag · Frankfurt am Main

Wie früher sollen auch jetzt wieder

Einbanddecken

mit entsprechender Prägung für die abgeschlossenen Bände der *„Kolloid-Zeitschrift"* angefertigt werden.

Der Preis einer Einbanddecke stellt sich auf etwa DM 2.50. Bestellungen werden tunlichst umgehend erbeten um die Auflage festzustellen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · FRANKFURT/MAIN
Frankfurt/M.-Griesheim, Einbaumstraße 2